

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-268552

(43)Date of publication of application : 25.09.2003

(51)Int.Cl.

C23C 16/448

C23C 16/52

H01L 21/205

H01L 21/31

(21)Application number : 2002-075263

(71)Applicant : WATANABE SHOKO:KK

(22)Date of filing : 18.03.2002

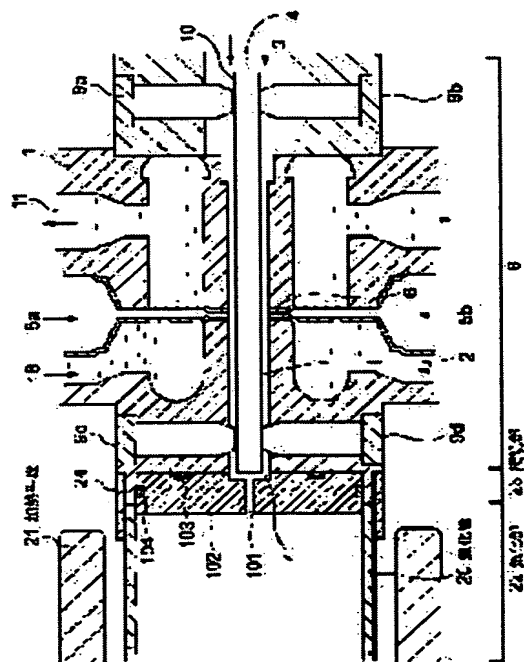
(72)Inventor : YAMOTO HISAYOSHI
FUKAGAWA MITSURU
TSUDA MASAYUKI

(54) VAPORIZER AND VARIOUS KINDS OF APPARATUS USING THE SAME, AND VAPORIZATION METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a vaporizer which can be used for a long period without clogging and can stably supply raw materials to a reaction section.

SOLUTION: The vaporizer has a dispersion section 8 which has a gas passage 2 formed within a dispersion section body 1, a gas introducing port 4 for introducing a pressurized carrier gas to the gas passage 2, means 6 for supplying a raw material solution 5 to the carrier gas passing the gas passage 2, a gas outlet 7 for sending the carrier gas containing the dispersed raw material solution 5 to a vaporization section 22, and means 18 for cooling the carrier gas flowing in the gas passage 2, and the vaporization section 22 which has a vaporizing tube 20 connected to the reaction section of the system and the gas outlet 7 of the dispersion section 8 and a heater 21 for heating the vaporizing tube 20 and heats and vaporizes the carrier gas dispersed with the raw material solution. The pressure of the reaction section is set lower than the pressure of the vaporizing tube.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-268552

(P2003-268552A)

(43) 公開日 平成15年9月25日 (2003.9.25)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 2 3 C 16/448

C 2 3 C 16/448

4 K 0 3 0

16/52

16/52

5 F 0 4 5

H 0 1 L 21/205

H 0 1 L 21/205

21/31

21/31

B

審査請求 未請求 請求項の数45 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2002-75263(P2002-75263)

(22) 出願日 平成14年3月18日 (2002.3.18)

(71) 出願人 591277382

株式会社渡邊商行

東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号

(72) 発明者 矢元 久良

東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号株式会社ワコム電創内

(72) 発明者 深川 満

東京都中央区日本橋室町4丁目2番16号株式会社ワコム電創内

(74) 代理人 100088096

弁理士 福森 久夫

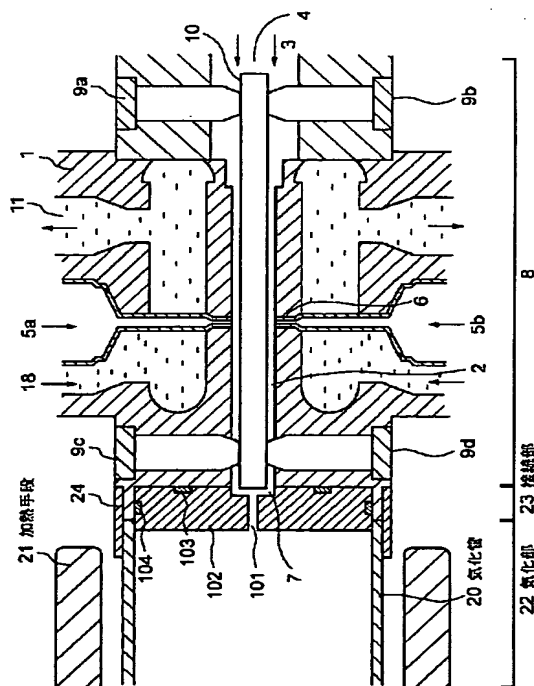
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 気化器及びそれを用いた各種装置並びに気化方法

(57) 【要約】

【課題】 目詰まりなどを起こすことがなく長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定的な原料供給が可能な気化器を提供すること。

【解決手段】 分散部本体1の内部に形成されたガス通路2と、ガス通路2に加圧されたキャリアガス3を導入するガス導入口4と、ガス通路2を通過するキャリアガスに原料溶液5を供給するための手段6と、分散された原料溶液5を含むキャリアガスを気化部22に送るためのガス出口7と、ガス通路2内を流れるを冷却する手段18と、を有する分散部8と、装置の反応部と分散部8のガス出口7に接続された気化管20と、気化管20を加熱するヒータ21と、を有し、原料溶液が分散されたキャリアガスを加熱・気化させる気化部22と、を有し、反応部の圧力は、気化管の圧力より低く設定されるようにしたことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ①内部に形成されたガス通路と、
該ガス通路にキャリアガスを導入するためのガス導入口と、
該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、
該ガス通路を冷却するための手段と、を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、
該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、
前記分散部から送られてきた、霧化された原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；
を有し、
反応部の圧力は、気化管の圧力より低く設定されるようにしたことを特徴とする気化器。

【請求項2】 反応部の圧力が、900 Torr～760 Torrに制御された常圧CVD装置である請求項1記載の気化器。

【請求項3】 反応部の圧力が、20 Torr～0.1 Torrに制御された減圧CVD装置である請求項1記載の気化器。

【請求項4】 反応部の圧力が、0.1 Torr～0.001 Torrに制御された低圧CVD装置である請求項1記載の気化器。

【請求項5】 ①内部に形成されたガス通路と、
該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、
該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、
該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、
前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；
を有し、

③前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、
該ロッドは、その外周の気化器側に1又は2以上の螺旋状の溝を有し、かつ、該円筒状或いは円錐状中空部に挿入され、気化器側に向かい内径がテーパ状に広がる場合もあり、
反応部の圧力は、気化管の圧力より低く設定される気化器。

【請求項6】 反応部の圧力が、900 Torr～760 Torrに制御された常圧CVD装置である請求項5記載の気化器。

【請求項7】 反応部の圧力が、20 Torr～0.1 Torrに制御された減圧CVD装置である請求項5記載の気化器。

【請求項8】 反応部の圧力が、0.1 Torr～0.001 Torrに制御された低圧CVD装置である請求項5記載の気化器。

【請求項9】 ①内部に形成されたガス通路と、
該ガス通路にキャリアスを導入するためのガス導入口と、
該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、
該ガス通路を冷却するための手段と、を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、
該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、
前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、
前記ガス導入口からキャリアガスに酸化性ガスを添加又は一次酸素供給口より酸化性ガスを導入し得るようにし、
反応部の圧力は、気化管の圧力より低く設定される気化器。

【請求項10】 反応部の圧力が、900 Torr～760 Torrに制御された常圧CVD装置である請求項9記載の気化器。

【請求項11】 反応部の圧力が、20 Torr～0.1 Torrに制御された減圧CVD装置である請求項9記載の気化器。

【請求項12】 反応部の圧力が、0.1 Torr～0.001 Torrに制御された低圧CVD装置である請求項9記載の気化器。

【請求項13】 ①内部に形成されたガス通路と、
該ガス通路にキャリアスを導入するためのガス導入口と、
該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、
原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、該ガス通路を冷却するための手段と、
を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、
該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、
前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、
該ガス出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設け、
前記ガス導入口からキャリアガスと酸化性ガスを導入し得るようにし、
反応部の圧力は、気化管の圧力より低く設定される気化器。

【請求項14】 反応部の圧力が、900 Torr～760 Torrに制御された常圧CVD装置である請求項

13記載の気化器。

【請求項15】 反応部の圧力が、20 Torr～0.1 Torrに制御された減圧CVD装置である請求項13記載の気化器。

【請求項16】 反応部の圧力が、0.1 Torr～0.001 Torrに制御された低圧CVD装置である請求項13記載の気化器。

【請求項17】 原料溶液を供給する複数の溶液通路と、該複数の溶液通路から供給される複数の原料溶液を混合する混合部と、一端が混合部に連通し、気化部側となる出口を有する供給通路と、該供給通路内において、該混合部から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路と、該供給通路を冷却するための冷却手段と、が形成されている分散器と、一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記分散器の出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と；を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、該出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設け、該分散噴出部直近に酸化性ガスを導入し得る一次酸素供給口を設け、反応部の圧力は、気化管の圧力より低く設定される気化器。

【請求項18】 反応部の圧力が、900 Torr～760 Torrに制御された常圧CVD装置である請求項17記載の気化器。

【請求項19】 反応部の圧力が、20 Torr～0.1 Torrに制御された減圧CVD装置である請求項17記載の気化器。

【請求項20】 反応部の圧力が、0.1 Torr～0.001 Torrに制御された低圧CVD装置である請求項17記載の気化器。

【請求項21】 請求項ないし20のいずれか1項記載の気化器を含む成膜装置。

【請求項22】 ガス通路に原料溶液を導入し、該導入した原料溶液に向けてキャリアガスを噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ミストとし、次いで、該原料ミストを気化部に供給し気化させる気化方法において、前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域において両者の圧力は、殆んど同じになるよう制御する事を特徴とする気化方法。

【請求項23】 ガス通路に原料溶液を導入し、該導入した原料溶液に向けてキャリアガスを噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ミストとし、次いで、該原料ミストを気化部に供給し気化させる気化方

法において、

前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスの圧力は、導入した原料溶液の圧力より低くなるよう制御する事を特徴とする気化方法。

【請求項24】 前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスの圧力は、導入した原料溶液の圧力より最大760 Torr低くなるよう制御する事を特徴とする請求項23記載の気化方法。

【請求項25】 前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスの圧力は、導入した原料溶液の圧力より最大100～10 Torr低くなるよう制御する事を特徴とする請求項40記載の気化方法。

【請求項26】 ガス通路に原料溶液を導入し、該導入した原料溶液に向けてキャリアガスを噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ミストとし、次いで、該原料ミストを気化部に供給し気化させる気化方法において、

前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスと原料溶液の圧力は、導入した原料溶液の蒸気圧より高くなるよう制御する事を特徴とする気化方法。

【請求項27】 ガス通路に原料溶液を導入し、該導入した原料溶液に向けてキャリアガスを噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ミストとし、次いで、該原料ミストを気化部に供給し気化させる気化方法において、

前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスと原料溶液の圧力は、導入した原料溶液の蒸気圧より1.5倍以上高くなるよう制御する事を特徴とする請求項26記載の気化方法。

【請求項28】 キャリアガス中に酸素を含有せしめておくことを特徴とする22ないし27のいずれか1項記載の気化方法。

【請求項29】 請求項22ないし28のいずれか1項記載の気化方法により気化した後成膜したことを特徴とする膜。

【請求項30】 請求項29記載の膜を含む電子デバイス。

【請求項31】 加圧ガスを用いた圧送溶液中に溶解した加圧ガスを脱気してから、流量を制御し、気化器を用いてCVD装置に接続して、薄膜を形成することを特徴とするCVD薄膜形成方法。

【請求項32】 ガス透過速度を制御したフッ素樹脂パイプに、前記加圧ガスを用いた圧送溶液を流すことによって、加圧ガスのみを脱気することを特徴とする請求項31記載のCVD薄膜堆積形成方法。

【請求項33】 ガス透過速度を制御した、フッ素樹脂パイプ等に、前記加圧ガスを用いた圧送溶液を流すことによって、加圧ガスのみを脱気する際に、フッ素樹脂パ

イプ等の外部環境を制御することによって、加圧ガスの脱気を促進することを特徴とする請求項31又は32記載のCVD薄膜堆積形成方法。

【請求項34】 通路に原料溶液を導入し、減圧し・加熱した気化器に導いて、気化器内部に噴射・または滴下させることにより、原料溶液を霧化し、気化させる気化方法において、通路先端部の原料溶液の圧力は、導入した原料溶液の蒸気圧より高くなるよう制御する事を特徴とする気化方法。

【請求項35】 原料溶液の圧力を通路先端部の原料溶液の蒸気圧の1.5倍以上となるよう制御する請求項34記載の気化方法。

【請求項36】 減圧し・加熱した気化器に、原料溶液とキャリアガスを導入して、気化器内部に噴射させることにより、原料溶液を霧化し、気化させる気化方法において、通路先端部の原料溶液の圧力は、導入した原料溶液の蒸気圧より高くなるよう制御する事を特徴とする気化方法。

【請求項37】 通路先端部の原料溶液の蒸気圧の1.5倍以上となるよう制御する請求項36記載の気化方法。

【請求項38】 キャリアガス中に酸素を含有せしめておくことを特徴とする請求項35又は37記載の気化方法。

【請求項39】 前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域において両者の圧力は、殆んど同じになるよう制御する事を特徴とする請求項35ないし38のいずれか1項記載の気化方法。

【請求項40】 前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスの圧力は、導入した原料溶液の圧力より低くなるよう制御する事を特徴とする請求項35ないし38のいずれか1項記載の気化方法。

【請求項41】 前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスの圧力は、導入した原料溶液の圧力より最大760Torr低くなるよう制御する事を特徴とする請求項40記載の気化方法。

【請求項42】 前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスの圧力は、導入した原料溶液の圧力より100~10Torr低くなるよう制御する事を特徴とする請求項41記載の気化方法。

【請求項43】 前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスと原料溶液の圧力は、導入した原料溶液の蒸気圧より高くなるよう制御する事を特徴とする請求項35ないし38のいずれか1項記載の気化方法。

【請求項44】 前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスと原料溶液の圧力は、導入した原料溶液の蒸気圧の1.5倍以上となる

よう制御する事を特徴とする請求項43記載の気化方法。

【請求項45】 加圧ガスを用いた圧送溶液をマスフローコントローラを介して気化器に導入し、気化器を用いてCVD装置に接続して、薄膜を形成するCVD薄膜形成装置において、前記マスフローコントローラの上流に加圧ガスを脱ガスするための脱気手段を設けたことを特徴とするCVD薄膜形成装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えばMOCVDなどの成膜装置に好適に用いられる気化器及びの気化方法並びにCVD薄膜形成装置その他の各種装置に関する。

【0002】

【従来の技術】DRAMの開発において問題となるのは、微細化にともなう記憶キャパシタンスである。ソフトラーなどの点からはキャパシタンスは前の世代と同程度が要求されるため何らかの対策を必要としている。この対策として1Mまでのセル構造はプレーナ構造であったものが、4Mからスタック構造、トレンチ構造と称される立体構造が取り入れられ、キャパシタ面積の増加を図ってきた。また誘電膜も基板Siの熱酸化膜からポリSi上で熱酸化膜とCVD窒化膜を積層する膜（この積層された膜を一般にON膜という。）が採用された。16MDRAMでは、さらに容量に寄与する面積を増加させるため、スタック型では側面を利用する立体型、プレートの裏面も利用するフィン型などが取り入れられた。

【0003】しかし、このような立体構造ではプロセスの複雑化による工程数の増加ならびに段差の増大による歩留りの低下が問題視され、256Mビット以降の実現は困難であるとされている。そのため現在のDRAMの構造を変えずに更に集積度を増加させるための1つの道として、キャパシタンスの誘電体は高い誘電率のものに切り替えていく方法が考え出された。そして、誘電率の高い誘電体薄膜としてTa₂O₅、Y₂O₃、HfO₂などが高誘電率単金属常誘電体酸化物の薄膜がまず注目された。それぞれの比誘電率はTa₂O₅が28、Y₂O₃が16、HfO₂が24程度であり、SiO₂の4~7倍である。

【0004】しかし256MDRAM以降での適用には、立体キャパシタ構造が必要である。これらの酸化物よりさらに高い比誘電率をもち、DRAMへの適用が期待される材料として、(Ba_xSr_{1-x})TiO₃、Pb(Zr_yTi_{1-y})O₃、(Pb_aLa_{1-a})(ZrbTi_{1-b})O₃の3種類が有力視されている。また、超電導材料と非常によく似た結晶構造を持つBi系の層状構造は高誘電率を有し、強誘電体特性の自己分極を持ち、不揮発性メモリーとして優れている点から、近年大きく注目されている。

【0005】一般に $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ 強誘電体薄膜形成は、実用的かつ将来性のあるMOCVD（有機金属気相成長）法で行われている。

【0006】強誘電体薄膜の原料は、例えば、3種類の有機金属錯体 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 及び $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ であり、それぞれTHF（テトラヒドロフラン）、ヘキサンその他の溶剤に溶かし、原

強誘電体薄膜の原材料の特性

	沸点 (°C) / 圧力 (mmHg)	融点 (°C)
$\text{Sr}(\text{DPM})_2$	231/0.1	210
$\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	130/0.1	80
$\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$	118/0.1	22
THF	67	-109
$\text{Sr}(\text{Ta}(\text{OEt})_5)_2$	176/0.1	130
$\text{Bi}(\text{OtAm})_3$	87/0.1	90

【0009】MOCVD法に用いる装置は、 $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ 薄膜原料を気相反応及び表面反応させ成膜を行わせる反応部、 $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ 薄膜原料並びに酸化剤を反応部へ供給する供給部から構成される。

【0010】そして、供給部は薄膜原料を気化させるための気化器が設けられている。

【0011】従来、気化器に関する技術としては、図16に示す各方法が知られている。図16(a)に示すものはメタルフィルター式と称されるものであり、周囲に存在する気体と $\text{SrBi}_2\text{TaO}_9$ 強誘電体薄膜原料溶液との接触面積を増加させる目的で用いられたメタルフィルターに、所定の温度に加熱された原料溶液を導入することにより気化を行う方法である。

【0012】しかし、この技術においては、数時間の気化でメタルフィルターが目詰まりを起すので、長期使用に耐えられないという問題を有している。その原因は、溶液が加熱され気化温度の低いものから蒸発するするためであると本発明者は推測した。

【0013】図16(b)は原料溶液に $30\text{kgf}/\text{cm}^2$ の圧力をかけて $10\mu\text{m}$ の細孔から原料溶液を放出させ膨張によって原料溶液を気化させる技術である。

【0014】しかし、この技術においては、数時間の使用により細孔が詰まり、やはり長期の使用に耐えられないという問題を有している。

【0015】また、原料溶液が、複数の有機金属錯体の混合溶液、例えば、 $\text{Sr}(\text{DPM})_2/\text{THF}$ と $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3/\text{THF}$ と $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5/\text{THF}$ の混合溶液であり、この混合溶液を加熱によって気化する場合、蒸気圧の最も高い溶剤（この場合THF）がいち早く気化し、加熱面上には有機金属錯体が析出付着するため反応部への安定な原料供給ができないという問

題が生ずる。図1に示すこれらの方法は全て液体又はミスト状態に於いて溶剤の蒸発又は変化しうる熱量が加えられてしまう。

【0007】それぞれの材料特性を表1に示す。

【0008】

【表1】

題が生ずる。図1に示すこれらの方法は全て液体又はミスト状態に於いて溶剤の蒸発又は変化しうる熱量が加えられてしまう。

【0016】さらに、MOCVDにおいて、均一性に優れた膜を得るためには原料溶液が均一に分散した気化ガスを得ることが要請される。しかし、上記従来技術では必ずしもかかる要請に応えきれていない。

【0017】かかる要請に応えるべく、本発明者は、別途、次なる技術を提供している。

【0018】すなわち、図15に示す通り、①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、該ガス通路を冷却するための手段と、

【0019】気化部よりの輻射熱により原料ガスに分散部内で熱エネルギーが加わらない様に冷却された輻射熱防止噴出部、を有する分散部と；

②一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；気化部よりの輻射熱により原料ガスに分散部内で熱エネルギーが加わらぬ用を有するMOCVD用気化器である。

【0020】この技術は、従来に比べ目詰まりが極めて少なく、長期使用が可能であり、かつ、反応部への安定な原料供給が可能なMOCVD用気化器である。

【0021】また、この技術は、予め加熱された酸素の導入口が、気化部下流に設けられている。

【0022】しかし、この技術によってもまだ、ガスの

通路に結晶の析出がみられ、目詰まりが生じることがある。

【0023】また、形成された膜中には大量の炭素（30～40at%）が含有されている。この炭素を除去するためには成膜後高温においてアニールを行う（例：800℃、60分、酸素雰囲気）必要が生じてしまう。

【0024】さらに成膜を行う場合においては、組成比のバラツキが大きく生じてしまう。

【0025】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、気泡発生を抑えることができ、気泡に起因する薄膜堆積速度の変動を抑制することが期待できる気化器、及び気化方法を提供することを目的とする。

【0026】

【課題を解決するための手段】本発明は、①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路にキャリアガスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、該ガス通路を冷却するための手段と、を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、霧化された原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、反応部の圧力は、気化管の圧力より低く設定されるようにしたことを特徴とする気化器である。反応部の圧力が、900Torr～760Torrに制御された常圧CVD装置であることが好ましい。反応部の圧力が、20Torr～0.1Torrに制御された減圧CVD装置であることが好ましい。反応部の圧力が、0.1Torr～0.001Torrに制御された低圧CVD装置であることが好ましい。本発明は、①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路にキャリアガスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、

③前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、該ロッドは、その外周の気化器側に1又は2以上の螺旋状の溝を有し、かつ、該円筒状或いは円錐状中空部に挿入され、気化器側に向かい内径がテーパ状に広がる場合もあり、反応部の圧力は、気化管の圧力より低く設定されるようにしたことを特徴とする気化器である。反応部の圧力が、900

Torr～760Torrに制御された常圧CVD装置であることが好ましい。反応部の圧力が、20Torr～0.1Torrに制御された減圧CVD装置であることが好ましい。反応部の圧力が、0.1Torr～0.001Torrに制御された低圧CVD装置であることが好ましい。

【0027】本発明は、①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路にキャリアを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、該ガス通路を冷却するための手段と、を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、前記ガス導入口からキャリアガスに酸化性ガスを添加又は一次酸素供給口より酸化性ガスを導入し得るようにし、反応部の圧力は、気化管の圧力より低く設定される気化器である。反応部の圧力が、900Torr～760Torrに制御された常圧CVD装置であることが好ましい。反応部の圧力が、20Torr～0.1Torrに制御された減圧CVD装置であることが好ましい。反応部の圧力が、0.1Torr～0.001Torrに制御された低圧CVD装置であることが好ましい。本発明は、①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路にキャリアを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、該ガス通路を冷却するための手段と、を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、該ガス出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設け、前記ガス導入口からキャリアガスと酸化性ガスとを導入し得るようにし、反応部の圧力は、気化管の圧力より低く設定される気化器である。反応部の圧力が、900Torr～760Torrに制御された常圧CVD装置であることが好ましい。反応部の圧力が、20Torr～0.1Torrに制御された減圧CVD装置であることが好ましい。反応部の圧力が、0.1Torr～0.001Torrに制御された低圧CVD装置であることが好ましい。

【0028】本発明は、原料溶液を供給する複数の溶液通路と、該複数の溶液通路から供給される複数の原料溶液を混合する混合部と、一端が混合部に連通し、気化部側となる出口を有する供給通路と、該供給通路内において、該混合部から出た混合原料溶液に、キャリアガスあ

るいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路と、該供給通路を冷却するための冷却手段と、が形成されている分散器と、一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記分散器の出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と；を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、該出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設け、該分散噴出部直近に酸化性ガスを導入し得る一次酸素供給口を設け、反応部の圧力は、気化管の圧力より低く設定される気化器である。反応部の圧力が、900 Torr～760 Torrに制御された常圧CVD装置であることが好ましい。反応部の圧力が、20 Torr～0.1 Torrに制御された減圧CVD装置であることが好ましい。反応部の圧力が、0.1 Torr～0.001 Torrに制御された低圧CVD装置であることが好ましい。

【0029】本発明は、上記記載の気化器を含む成膜装置である。

【0030】本発明は、ガス通路に原料溶液を導入し、該導入した原料溶液に向けてキャリアガスを噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ミストとし、次いで、該原料ミストを気化部に供給し気化させる気化方法において、前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域において両者の圧力は、殆んど同じになるよう制御する事を特徴とする気化方法である。

【0031】本発明は、ガス通路に原料溶液を導入し、該導入した原料溶液に向けてキャリアガスを噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ミストとし、次いで、該原料ミストを気化部に供給し気化させる気化方法において、前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスの圧力は、導入した原料溶液の圧力より低くなるよう制御する事を特徴とする気化方法である。

【0032】前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスの圧力は、導入した原料溶液の圧力より最大760 Torr低くなるよう制御することが好ましい。

【0033】前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスの圧力は、導入した原料溶液の圧力より最大100～10 Torr低くなるよう制御することが好ましい。

【0034】本発明は、ガス通路に原料溶液を導入し、該導入した原料溶液に向けてキャリアガスを噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ミストとし、次いで、該原料ミストを気化部に供給し気化させる気化方法において、前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスと原料溶液の圧力は、導入した原料溶液の蒸気圧より高くなるよう制御する事を特徴とする気化方法である。ガス通路に原料

溶液を導入し、該導入した原料溶液に向けてキャリアガスを噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ミストとし、次いで、該原料ミストを気化部に供給し気化させる気化方法において、前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスと原料溶液の圧力は、導入した原料溶液の蒸気圧より1.5倍以上高くなるよう制御することが好ましい。

【0035】キャリアガス中に酸素を含有せしめておくことが好ましい。

【0036】本発明は、上記気化方法により気化した後成膜したことを特徴とする膜である。

【0037】本発明は、上記膜を含む電子デバイスである。

【0038】本発明は、加圧ガスを用いた圧送溶液中に溶解した加圧ガスを脱気してから、流量を制御し、気化器を用いてCVD装置に接続して、薄膜を形成することを特徴とするCVD薄膜形成方法である。

【0039】ガス透過速度を制御したフッ素樹脂パイプに、前記加圧ガスを用いた圧送溶液を流すことによって、加圧ガスのみを脱気することが好ましい。

【0040】ガス透過速度を制御した、フッ素樹脂パイプ等に、前記加圧ガスを用いた圧送溶液を流すことによって、加圧ガスのみを脱気する際に、フッ素樹脂パイプ等の外部環境を制御することによって、加圧ガスの脱気を促進することが好ましい。

【0041】本発明は、通路に原料溶液を導入し、減圧し・加熱した気化器に導いて、気化器内部に噴射・または滴下させることにより、原料溶液を霧化し、気化させる気化方法において、通路先端部の原料溶液の圧力は、導入した原料溶液の蒸気圧より高くなるよう制御する事を特徴とする気化方法である。

【0042】原料溶液の圧力を通路先端部の原料溶液の蒸気圧の1.5倍以上となるよう制御することが好ましい。

【0043】本発明は、減圧し・加熱した気化器に、原料溶液とキャリアガスを導入して、気化器内部に噴射させることにより、原料溶液を霧化し、気化させる気化方法において、通路先端部の原料溶液の圧力は、導入した原料溶液の蒸気圧より高くなるよう制御する事を特徴とする気化方法である。

【0044】通路先端部の原料溶液の蒸気圧の1.5倍以上となるよう制御することが好ましい。

【0045】キャリアガス中に酸素を含有せしめておくことが好ましい。

【0046】前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域において両者の圧力は、殆んど同じになるよう制御することが好ましい。

【0047】前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスの圧力は、導入した

原料溶液の圧力より低くなるよう制御することが好ましい。

【0048】前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスの圧力は、導入した原料溶液の圧力より最大760 Torr 低くなるよう制御することが好ましい。

【0049】前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスの圧力は、導入した原料溶液の圧力より100～10 Torr 低くなるよう制御することが好ましい。

【0050】前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスと原料溶液の圧力は、導入した原料溶液の蒸気圧より高くなるよう制御することが好ましい。

【0051】前記キャリアガスと、導入した原料溶液が接触する領域においてキャリアガスと原料溶液の圧力は、導入した原料溶液の蒸気圧の1.5倍以上となるよう制御することが好ましい。

【0052】本発明は、加圧ガスを用いた圧送溶液をマスフローコントローラを介して気化器に導入し、気化器を用いてCVD装置に接続して、薄膜を形成するCVD薄膜形成装置において、前記マスフローコントローラの上流に加圧ガスを脱ガスするための脱気手段を設けたことを特徴とするCVD薄膜形成装置である。

【0053】また、以下の気化器、気化方法に本発明は適用できる。

①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路にキャリアガスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、該ガス通路を冷却するための手段と、を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、霧化された原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、該ガス出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設けたことを特徴とする。本発明の気化器は、①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路に加圧されたキャリアガスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、を有する分散部と；

③一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、

④前記分散部は、円筒状或いは円錐状中空部を有する分散部本体と、該円筒状或いは円錐状中空部の内径より小さな外径を有するロッドとを有し、該ロッドは、その外

周の気化器側に1又は2以上の螺旋状の溝を有し、かつ、該円筒状或いは円錐状中空部に挿入され、

④ 該ガス出口の外側に、ガス出口側に細孔を有し、気化器側に向かい内径がテーパ状に広がる冷却された輻射防止部を設けたことを特徴とする気化器。

【0054】①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路にキャリアスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、該ガス通路を冷却するための手段と、を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、前記ガス導入口からキャリアガスとして、ArまたはN₂、ヘリウム等に僅かな酸化性ガスを添加し導入する方法又は噴出部直近の一次酸素供給口より酸化性ガス又はその混合ガスを導入し得るようにしたことを特徴とする気化器。

【0055】①内部に形成されたガス通路と、該ガス通路にキャリアスを導入するためのガス導入口と、該ガス通路に原料溶液を供給するための手段と、原料溶液を含むキャリアガスを気化部に送るためのガス出口と、該ガス通路を冷却するための手段と、を有する分散部と；

②一端が成膜その他の各種装置の反応部に接続され、他端が前記ガス出口に接続された気化管と、該気化管を加熱するための加熱手段と、を有し、前記分散部から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部と；を有し、該ガス出口の外側に細孔を有する輻射防止部を設け、前記ガス導入口からキャリアガスと酸化性ガスを導入し得るようにしたことを特徴とする気化器。

【0056】ガス通路に原料溶液を導入し、該導入した原料溶液に向けて高速のキャリアガスを噴射させることにより該原料溶液を剪断・霧化させて原料ガスとし、次いで、該原料ガスを気化部に供給し気化させる気化方法において、キャリアガス中に酸素を含有せしめておくことを特徴とする。

【0057】本発明の気化器は、原料溶液を供給する複数の溶液通路と、該複数の溶液通路から供給される複数の原料溶液を混合する混合部と、一端が混合部に連通し、気化部側となる出口を有する供給通路と、該供給通路内において、該混合部から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャリアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路と、該供給通路を冷却するための冷却手段と、が形成されていることを特徴とする気化方法。

【0058】

【実施例】（実施例1）図1に実施例1に係るMOCVD用気化器を示す。

【0059】本例では、分散部を構成する分散部本体1の内部に形成されたガス通路2と、ガス通路2に加圧されたキャリアガス3を導入するためのガス導入口4と、ガス通路2を通過するキャリアガスに原料溶液5を供給し、原料溶液5をミスト化するための手段（原料供給孔）6と、ミスト化された原料溶液5を含むキャリアガス（原料ガス）を気化部22に送るためのガス出口7と、ガス通路2内を流れるキャリアガスを冷却するための手段（冷却水）18と、を有する分散部8と、一端がMOCD装置の反応管に接続され、他端が分散部8のガス出口7に接続された気化管20と、気化管20を加熱するための加熱手段（ヒータ）21と、を有し、前記分散部8から送られてきた、原料溶液が分散されたキャリアガスを加熱して気化させるための気化部22と、を有し、ガス出口7の外側に細孔101を有する輻射防止部102を設けてある。

【0060】以下実施例をより詳細に説明する。

【0061】図に示す例では、分散部本体1の内部は円筒状の中空部となっている。該中空部内にロッド10がはめ込まれており、分散部本体の内壁とロッド10とによりガス通路2が形成されている。なお、中空部は円筒状に限らず、他の形状でもよい。例えば円錐状が好ましい。円錐状の中空部の円錐の角度としては、 $0 \sim 45^\circ$ が好ましく、 $8 \sim 20^\circ$ がより好ましい。他の実施例においても同様である。

【0062】なお、ガス通路の断面積は $0.10 \sim 0.5 \text{ mm}^2$ が好ましい。 0.10 mm^2 未満では加工が困難である。 0.5 mm^2 を超えるとキャリアガスを高速化するために高圧のキャリアガスを大流量用いる必要が生じてしまう。大流量のキャリアガスを用いると、反応チャンバーを減圧（例： 1.0 Torr ）に維持するために、大容量の大型真空ポンプが必要になる。排気容量が、 $1 \text{ 万リットル}/\text{min. (at, } 1.0 \text{ Torr)}$ を超える真空ポンプの採用は困難であるから、工業的な実用化を図るためには、適正な流量即ちガス通路面積 $0.10 \sim 0.5 \text{ mm}^2$ が好ましい。

【0063】このガス通路2の一端にはガス導入口4が設けられている。ガス導入口4にはキャリアガス（例えば N_2 、 Ar 、 He ）源（図示せず）が接続されている。

【0064】分散部本体1のほぼ中央の側部には、ガス通路2に連通せしめて原料供給孔6を設けてあり、原料溶液5をガス通路2に導入して、原料溶液5をガス通路2を通過するキャリアガスに原料溶液5を分散させ原料ガスとすることができる。

【0065】ガス通路2の一端には、気化部22の気化管20に連通するガス出口7が設けられている。

【0066】分散部本体1には、冷却水18を流すための空間11が形成されており、この空間内に冷却水8を流すことによりガス通路2内を流れるキャリアガスを冷

却する。あるいはこの空間の代わりに例えばペルチェ素子等を設置し冷却してもよい。分散部8のガス通路2内は気化部22のヒータ21による熱影響を受けるためガス通路2内において原料溶液の溶剤と有機金属錯体との同時気化が生ずることなく、溶剤のみの気化が生じてしまう。そこで、ガス通路2内を流れる原料溶液が分散したキャリアガスを冷却することにより溶剤のみの気化を防止する。特に、原料供給孔6より下流側の冷却が重要であり、少なくとも原料供給孔6の下流側の冷却を行う。冷却温度は、溶剤の沸点以下の温度である。例えば、THFの場合 67°C 以下である。特に、ガス出口7における温度が重要である。

【0067】本例では、さらに、ガス出口7の外側に細孔101を有する輻射防止部102を設けてある。なお、103、104はオリングなどのシール部材である。この輻射防止部102は、例えば、テフロン（登録商標）、ステンレス、セラミックなどにより構成すればよい。また、熱伝導性の優れた材料により構成することが好ましい。本発明者の知見によれば、従来技術においては、気化部における熱が、輻射熱としてガス出口7を介してガス通路2内におけるガスを過熱してしまう。従って、冷却水18により冷却したとしてもガス中の低融点成分がガス出口7近傍に析出してしまう。

【0068】輻射防止部は、かかる輻射熱がガスに伝播することを防止するための部材である。従って、細孔101の断面積は、ガス通路2の断面積より小さくすることが好ましい。 $1/2$ 以下とすることが好ましく、 $1/3$ 以下とすることがより好ましい。また、細孔を微小化することが好ましい。特に、噴出するガス流速が亜音速となる寸法に微小化することが好ましい。

【0069】また、前記細孔の長さは、前記細孔寸法の5倍以上であることが好ましく、10倍以上であることがより好ましい。

【0070】また、分散部を冷却することにより、長期間にわたる使用に対してもガス通路内（特にガス出口）における炭化物による閉塞を生ずることがない。

【0071】分散部本体1の下流側において、分散部本体1は気化管20に接続されている。分散部本体1と気化管20との接続は継手24により行われ、この部分が接続部23となる。

【0072】全体図を図2に示す。気化部22は気化管20と加熱手段（ヒータ）21とから構成される。ヒータ21は気化管20内を流れる原料溶液が分散したキャリアガスを加熱し気化させるためのヒータである。ヒータ21としては、従来は円筒型ヒーターやマントルヒーターを気化管20の外周に貼り付けることにより構成するが、気化管の長さ方向に対して、均一な温度になるよう加熱するには、熱容量が大きい液体や気体を熱媒体に用いる方法が最も優れていたため、これを採用した。

【0073】気化管20としては、例えばSUS316

Lなどのステンレス鋼を用いることが好ましい。気化管20の寸法は、気化ガスの温度が、十分に加熱される長さに、適宜決定すればよいが、例えば、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 原料溶液0.04ccmを気化する場合には、外径3/4インチ、長さ数百mmのものを用いればよい。

【0074】気化管20の下流側端はMOCVD装置の反応管に接続されるが、本例では気化管20に酸素供給手段として酸素供給口25を設けてあり、所定の温度に加熱された酸素をキャリアガスに混入せしめ得るようにしてある。

【0075】まず、気化器への原料溶液の供給について述べる。図3に示すように、原料供給口6には、それぞれ、リザーブタンク32a、32b、32c、32dが、マスフローコントローラ30a、30b、30c、30d及びバルブ31a、31b、31c、31dを介して接続されている。

【0076】また、それぞれのリザーブタンク32a、32b、32c、32dにはキャリアガスボンベ33に接続されている。

【0077】リザーブタンクの詳細を図4に示す。

【0078】リザーブタンクには、原料溶液が充填されており、それぞれのリザーバタンク（内容積300cc、SUS製に例えば1.0~3.0kgf/cm²のキャリアガス（例えば不活性ガスAr、He、Ne）を送り込む。リザーブタンク内はキャリアガスにより加圧されるため、原料溶液は溶液と接している側の管内を押し上げられ液体用マスフローコントローラ（STEC製、フルスケール流量0.2cc/min）まで圧送され、ここで流量が制御され、気化器の原料供給入口29から原料供給孔6に輸送される。

【0079】マスフローコントローラで一定流量に制御されたキャリアガスによって反応部へ輸送される。同時にマスフローコントローラ（STEC製、フルスケール流量2L/minで一定流量に制御された酸素（酸化剤）も反応部へ輸送する。

【0080】原料溶液は、溶剤であるTHFその他の溶媒に常温で液体または固体状の有機金属錯体を溶解しているため、そのまま放置しておくでTHF溶剤の蒸発によって有機金属錯体が析出し、最終的に固形状になる。したがって原液と接触した配管内が、これによって配管の閉塞などを生ずることが想定される。よって配管の閉塞を抑制するためには、成膜作業終了後の配管内および気化器内をTHFその他の溶媒で洗浄すればよいと考え、洗浄ラインを設けてある。洗浄は、原料容器交換作業も含め容器出口側より気化器までの区間とし、各作業に適合した部分を溶剤にて洗い流すものである。

【0081】バルブ31b、31c、31dを開とし、リザーブタンク32b、32c、32d内にキャリアガスを圧送した。原料溶液は、マスフローコントローラ（STEC製フルスケール流量0.2cc/min）ま

で圧送され、ここで流量が制御され、溶液原料を気化器の原料供給孔6に輸送される。

【0082】一方、キャリアガスを気化器のガス導入口から導入した。供給口側の最大圧力は3kgf/cm²以下とすることが好ましく、このとき通過可能な最大流量はおよそ1200cc/minであり、ガス通路2の通過流速は百数十m/sまで達する。

【0083】気化器のガス通路2を流れるキャリアガスに原料供給孔6から原料溶液が導入すると原料溶液はキャリアガス的高速流により剪断され、超微粒子化される。その結果原料溶液はキャリアガス中に超微粒子状態で分散する。原料溶液が超微粒子状態で分散したキャリアガス（原料ガス）は高速のまま気化部22に霧化され放出される。ガス通路と原料供給孔が形成する角度を最適化する。キャリア流路と原料溶液導入口が鋭角（30度）の場合、溶液はガスに引かれる。90度以上であれば、溶液はガスに押される。溶液の粘度・流量から、最適な角度が決まる。粘度や流量が大きい場合は、より鋭角にすることによって、溶液が円滑に流れる。ヘキサンを溶媒に用いて、SBT膜を形成する場合、粘度・流量ともに小さいため、約84度が好ましい。

【0084】一定流量に制御された3種の原料溶液は、それぞれの原料供給入口29を介して原料供給孔6からガス通路2に流入し、高速気流となったキャリアガスとともにガス通路を移動した後、気化部22に放出される。分散部8においても、原料溶液は気化部22からの熱によって加熱されTHFなどの溶剤の蒸発が促進されるため、原料供給入口29から原料供給孔6までの区間及びガス通路2の区間を水その他の冷媒によって冷却する。

【0085】分散部8から放出された、キャリアガス中に微粒子状に分散した原料溶液は、ヒータ21によって所定の温度に加熱された気化管20内部を輸送中に気化が促進されMOCVDの反応管に到達する直前に設けられた酸素供給口25からの所定の温度に加熱された酸素の混入によって混合気体となり、反応管に流入する。なお、本例では、成膜に代え気化ガスの反応形態の解析を行うことにより評価した。

【0086】排気口42から真空ポンプ（図示せず）を接続し、約20分間の減圧操作により反応管44内の水分などの不純物を取り除き、排気口42下流のバルブ40を閉じた。

【0087】気化器に冷却水を約400cc/minで流した。一方、3kgf/cm²のキャリアガスを495cc/minで流し、反応管44内をキャリアガスで十分満たした後、バルブ40を開放した。ガス出口7における温度は67℃より低かった。

【0088】気化管20内を200℃、反応管44からガスバック46までの区間及びガスバックを100℃、反応管44内を300℃~600℃に加熱した。

【0089】リザーブタンク内をキャリアガスで加圧し、マスフローコントローラで所定の液体を流した。

【0090】 $\text{Sr}(\text{DPM})_2$ 、 $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 、THFをそれぞれ0.04cc/min、0.08cc/min、0.08cc/min、0.2cc/minの流量で流した。

【0091】20分後ガスパック46直前のバルブを開きガスパック46内に反応生成物を回収し、ガスクロマトグラフにて分析し、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物が一致するかどうかを調べた。その結果、本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物はよく一致した。

【0092】また、分散部本体1のガス出口7側の外面における炭化物の付着量を測定した。その結果、炭化物の付着量はごくわずかであり、図14に示す装置を用いた場合よりさらに少なかった。

【0093】なお、溶媒に膜原料となる金属を混合あるいは溶解させ原料溶液とした場合、該原料溶液は、金属は錯体となり、液体/液体状態（完全溶媒液）となるのが一般的である。しかし、本発明者は原料溶液を綿密に調べたところ、必ずしも金属錯体はバラバラの分子状態のものとはならず、金属錯体そのものが溶媒中で、1~100nmの大きさの微粒子として存在する場合もあり、固体/液体状態として一部存在する場合もあることを知見した。気化時の目詰まりはかかる状態の原料溶液の時に特に生じやすいと考えられるが、本発明の気化器を用いた場合には、かかる状態の原料溶液の場合であっても目詰まりは生じない。

【0094】また、原料溶液の保存する溶液中では、微粒子がその重力のために底部に沈降しやすい。そこで、底部を加熱（あくまでも溶媒の沸点以下に）することにより保存溶液内において対流を生じせしめ微粒子を均一分散せしめることが目詰まり防止上好ましい。また、底部を加熱するとともに容器上面の側面は冷却することがより好ましい。もちろん溶剤の沸点温度以下の温度で加熱を行う。なお、気化管上部領域の加熱熱量が下流領域の加熱熱量よりも大きくなるように加熱ヒータが設定ないし制御することが好ましい。すなわち、分散部から、水冷されたガスが噴出するので、気化管上部領域では、加熱熱量を大きくし、下流領域では、加熱熱量を小さく設定あるいは制御する加熱ヒータを設けることが好ましい。

【0095】（実施例2）図5に実施例2に係るMOCVD用気化器を示す。本例では、輻射防止部102の外周に冷却水通路106を形成し、また、接続部23の外周には冷却手段50を設け、輻射防止部102の冷却を行った。

【0096】また、細孔101の出口周辺にくぼみ107を設けた。

【0097】他の点は実施例1と同様とした。

【0098】本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物は実施例1の場合よりも良好な一致が見られた。

【0099】また、分散部本体1のガス出口7側の外面における炭化物の付着量を測定した結果は、炭化物の付着量は実施例1の場合の約1/3倍であった。

【0100】（実施例3）図6に実施例3に係るMOCVD用気化器を示す。

【0101】本例では、輻射防止部102にテーパ51を設けてある。かかるテーパ51のためその部分のデッドゾーンが無くなり、原料の滞留を防止することができる。他の点は実施例2と同様とした。

【0102】本例においては、検出された生成物と反応理論に基づき検討した反応式中の生成物は実施例2の場合よりも良好な一致が見られた。

【0103】また、分散部本体1のガス出口7側の外面における炭化物の付着量を測定した結果は、炭化物の付着量は皆無に近かった。

【0104】（実施例4）図7にガス通路の変形実施例を示す。

【0105】図7（a）ではロッド10の表面に溝70を形成してあり、ロッド10の外径を分散部本体1の内部にかけた孔の内径とほぼ同一としてある。従って、ロッド10を孔にはめ込むだけで、偏心することなく孔内にロッド10を配置することができる。また、ビスなどを用いる必要もない。この溝70がガス通路となる。

【0106】なお、溝70はロッド10の長手方向中心軸と平行に複数本形成してもよいが、ロッド10の表面に螺旋状に形成してもよい。螺旋状の場合にはより均一性に優れた原料ガスを得ることができる。

【0107】図7（b）はロッド10の先端部に混合部を設けた例である。先端部の最も大きな径を分散部本体1の内部にかけた孔の内径とほぼ同一としてある。ロッド先端部と孔の内面とで形成される空間がガス通路となる。

【0108】なお、（a）、（b）に示した例は、ロッド10の表面に加工を施した例であるが、ロッドとして断面円形のものを用い、孔の方に凹部を設けてガス通路としてもよいことはいうまでもない。なお、ロッドの設置は、例えば、JISに規定するH7×h6~J7程度で行うことが好ましい。

【0109】（実施例5）図8に基づき実施例5を説明する。

【0110】本例のMOCVD用気化器は、内部に形成されたガス通路と、ガス通路に加圧されたキャリアガス3を導入するためのガス導入口4と、ガス通路に原料溶液5a、5bを供給するための手段と、原料溶液5a、5bを含むキャリアガスを気化部22に送るためのガス出口7と、を有する分散部8と、一端がMOCVD装置

の反応管に接続され、他端が前ガス出口7に接続された気化管20と、気化管20を加熱するための加熱手段と、を有し、分散部8から送られてきた、原料溶液を含むキャリアガスを加熱して気化させるための気化部22と、を有し、分散部8は、円筒状中空部を有する分散部本体1と、円筒状中空部の内径より小さな外径を有するロッド10と、を有し、ロッド10の外周の気化器22側に1又は2以上の螺旋状の溝60を有し、ロッド10は該円筒状中空部に挿入され、ガス出口7の外側に、細孔101を有し、気化器22側に向かい内径がテーパ状に広がる輻射防止部101を設けてある。

【0111】高速のキャリアガス3が流れるガス通路に原料溶液5が供給されると、原料溶液は剪断・霧化される。すなわち、液体である原料溶液は、キャリアガスの高速流により剪断され、粒子化される。粒子化した原料溶液は粒子状態でキャリアガス中に分散する。この点は、実施例1と同様である。

【0112】なお、剪断・霧化を最適に行うためには、次ぎの条件が好ましい。原料溶液5の供給は、 $0.005 \sim 2 \text{ cc/min}$ で行うことが好ましく、 $0.005 \sim 0.02 \text{ cc/min}$ で行うことがより好ましく、 $0.1 \sim 0.3 \text{ cc/min}$ で行うことがさらに好ましい。複数の原料溶液（溶剤を含む）を同時に供給する場合には、そのトータル量である。

【0113】また、キャリアガスは、 $10 \sim 200 \text{ m/sec}$ の速度で供給することが好ましく、 $100 \sim 200 \text{ m/sec}$ がより好ましい。原料溶液流量とキャリアガス流量は相関関係が有り、最適なせん断・霧化を実現し、超微粒子ミストが得られる流路断面積と形状を選択することは言うまでのない。

【0114】本例では、ロッド10の外周には、螺旋状の溝60が形成してあり、かつ、分散部本体1とロッド10との間には隙間空間が存在するため、霧化状態となった原料溶液を含むキャリアガスはこの隙間空間を直進流として直進するとともに、螺旋状の溝60に沿って旋回流を形成する。

【0115】このように、直進流と旋回流とが併存する状態において霧化した原料溶液はキャリアガス中に一様に分散することを本発明者は見いだしたのである。直進流と旋回流とが併存すると何故に一様の分散が得られるのかの理由は必ずしも明らかではないが、次のように考えられる。旋回流の存在により、流れに遠心力が働き、二次の流れが生じる。この二次の流れにより、原料及びキャリアガスの混合が促進される。すなわち、旋回流の遠心効果により流れに対して直角方向に2次的な派生流が生じ、これによって霧化した原料溶液がキャリアガス中により一様に分散するものと思われる。

【0116】以下、本実施例をより詳細に説明する。本実施例では、一例として4種類の原料溶液5a、5b、5c、5d（5a、5b、5cは有機金属原料、5dは

THFなどの溶剤原料）をガス通路に供給するように構成されている。

【0117】それぞれ霧化し、超微粒子状となった原料溶液を含むキャリアガス（「原料ガス」という）を混合するために、本例では、ロッド10の原料供給孔6に対応する部分の下流部分に螺旋状の溝のない部分を設けてある。この部分はプレミキシング部65となる。プレミキシング部65において、3種類の有機金属の原料ガスはある程度混合され、さらに、下流の螺旋構造の領域において完全な混合原料ガスとなる。均一な混合原料ガスを得るためには、このミキシング部65の長さは、 $5 \sim 20 \text{ mm}$ が好ましく、 $8 \sim 15 \text{ mm}$ がより好ましい。この範囲外の場合、3種類の有機金属の原料ガスのうち1種類のみ濃度が高い混合原料ガスが気化部22に送られてしまうことがある。

【0118】本例では、ロッド10の上流側の端部66には、平行部67とテーパ部58とを設けてある。分散部本体1の円筒中空部にも平行部67とテーパ部58に対応した、ロッド10の平行部67の外径と同じ内径の平行部と、ロッド10のテーパ部と同じテーパのテーパ部とを設けてある。従って、ロッド10を図面上左側から挿入すれば、ロッド10は分散部本体1の中空部内に保持される。

【0119】本例では、実施例1の場合とは異なり、ロッド10にテーパを設けて保持しているため、 3 kg/cm^2 よりも高圧のキャリアガスを用いてもロッド10の移動を防止することができる。すなわち、図8に示す保持技術を採用すれば、 3 kg/cm^2 以上の圧力でキャリアガスを流すことができる。その結果、ガス通路の断面積を小さくして、少量のガスでより高速のキャリアガスの供給が可能となる。すなわち、 $50 \sim 300 \text{ m/s}$ の高速のキャリアガスの供給も可能となる。前記した他の実施例においてもこの保持技術を採用すれば同様である。

【0120】なお、ロッド10の原料供給孔6に対応する部分には、図9（b）に示すように、キャリアガスの通路として溝67a、67b、67c、67dを形成しておく。各溝67a、67b、67c、67dの深さとしては、 $0.005 \sim 0.1 \text{ mm}$ が好ましい。 0.005 mm 未満では溝の成形加工が困難となる。また、 $0.01 \sim 0.05$ がより好ましい。この範囲とすることにより目詰まりなどの発生がなくなる。また、高速流が得られやすい。

【0121】ロッド10の保持、ガス通路の形成については、実施例1における図1に示す構成その他の構成を採用してもかまわない。

【0122】螺旋状の溝60は、図9（a）に示すように、1本でもよいが、図10に示すように複数本でもよい。また、螺旋状の溝を複数本形成する場合には、クロスさせてもよい。クロスさせた場合には、より均一に分

散した原料ガスが得られる。但し、各溝に対するガス流速は 10 m/sec 以上が得られる断面積とする。

【0123】螺旋状の溝60の寸法・形状には特に限定されず、図9(c)に示した寸法・形状が一例としてあげられる。

【0124】なお、本例では、図8に示すとおり、ガス通路は、冷却水18により冷却している。

【0125】また、本例では、分散部22の入口手前において、拡張部69を独立して設けてあり、この拡張部に長手の輻射防止部102が配置してある。輻射防止部のガス出口7側は細孔101が形成され、気化器側に向かい内径がテーパ状に広がっている。

【0126】この拡張部69は実施例3において、述べた原料ガスの滞留を防止するための部分でもある。もちろん、拡張部69を独立して設ける必要はなく、図6に

原料溶液導入力: $Sr(DPM)2 \quad 0.04\text{ cc/min}$
 $Bi(C_6H_5)3 \quad 0.08\text{ cc/min}$
 $Ta(OC_2H_5)5 \quad 0.08\text{ cc/min}$
 $THF \quad 0.2\text{ cc/min}$

キャリアガス: 窒素ガス

$10 \sim 350\text{ m/s}$

【0130】気化装置としては図8に示す装置を用いた。ただ、ロッドとしては、図9に示すロッドにおいて螺旋溝が形成されていないロッドを用いた。

【0131】原料溶液を原料供給孔6から供給するとともにキャリアガスをその速度を各種変化させた。なお、原料供給孔からは、溝67aには $Sr(DPM)2$ 、溝67bには $Bi(C_6H_5)3$ 、溝67cには $Ta(OC_2H_5)5$ 、溝67dには THF などの溶剤をそれぞれ供給した。

【0132】気化部における加熱を行わず、ガス出口7において原料ガスを採取し、採取した原料ガスにおける原料溶液の粒子径の測定を行った。

【0133】その結果を相対値(図12(a)に示す従来例に係る装置を用いた場合を1とする)として図11に示す。図11からわかるように、流速を 50 m/s 以上とすることにより分散粒子径は小さくなり、 100 m/s 以上とすることにより分散粒子径はさらに小さくなる。ただ、 200 m/s 以上としても分散粒子径は飽和する。従って、 $100 \sim 200\text{ m/s}$ がより好ましい範囲である。

【0134】(実施例7) 本例では、ロッドとして螺旋溝を形成したロッドを使用した。

【0135】他の点は実施例6と同様とした。

【0136】実施例6では、溝の延長部において、溝に供給された原料溶液の濃度が濃かった。すなわち、すなわち、溝67aの延長部では、 $Sr(DPM)2$ が、溝67bの延長部では $Bi(C_6H_5)3$ が、溝67cの延長部では $Ta(OC_2H_5)5$ がそれぞれ他の濃度が高かった。

示したように一体化した構成としてもよい。

【0127】拡張部69における拡張角度 θ としては、 $5 \sim 10$ 度が好ましい。 θ がこの範囲内の場合、旋回流を壊すことなく原料ガスを分散部に供給することができる。また、 θ がこの範囲内の場合、拡大による流体抵抗が最小となり、また、デッドの存在が最小となり、デッドゾーンの存在による渦流の存在を最小にすることができる。なお、 θ としては、 $6 \sim 7$ 度がより好ましい。なお、図6に示した実施例の場合においても好ましい θ の範囲は同様である。

【0128】(実施例6) 図8に示す装置を用い、次ぎなる条件で原料溶液及びキャリアガスの供給を行い、原料ガスにおける均一性を調べた。

【0129】

【0137】しかし、本例では、螺旋溝の端において得られた混合原料ガスはどの部分においても各有機金属原料が均一であった。

【0138】(実施例8) 図12及び図13に実施例8を示す。

【0139】従来、酸素の導入は、図2に示すように、気化部22の下流においてのみ行われていた。従来の技術において形成された膜中に炭素が大量に含有されていることは従来の技術の欄において述べて通りである。また、原料における組成配分と成膜された膜中における組成配分とはズレが生じていた。すなわち、原料を化学量論比通りの組成比に調整して気化、成膜を行った場合、実際に成膜された膜は化学量論比からずれた組成の膜となってしまうていた。特に、ビスマスが殆んど含有されない(0.1 at\% 程度)現象が観察された。

【0140】本発明者はこの原因が酸素の導入位置に係ることを見いだした。すなわち、図20に示すように、酸素をガス導入口4及び噴出口直近二次酸素供給口200及び酸素導入口(一次酸素供給口)25からキャリアガスとともに導入すれば、形成された膜中の組成は、原料溶液中の組成との間の組成比のずれは極めて小さなものとしてとすることができることがわかった。

【0141】なお、予めキャリアガスと酸素とを混合しておき、その混合ガスをガス導入口4から導入してもよい。

【0142】(実施例9) 図19、20に示す気化器、図21に示すCVD装置を用いて、SBT膜を形成し、さらに分極特性等を評価した。

【0143】具体的には気化器の条件及び反応室の条件

は下記のように制御し、酸化したシリコン基板上に、白金200nmを形成した基板上に、SBT薄膜を形成した。

具体的条件：ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$ 0.1モル溶液（溶媒：ヘキサン）0.02ml/min.

トリートアミロキシドビスマス $\text{Bi}(\text{O}-\text{t}-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ 0.2モル溶液（溶媒：ヘキサン）0.02ml/min.

第一キャリア $\text{Ar}=200\text{ sccm}$ （ガス導入口4から入れる）

第一キャリア $\text{O}_2=10\text{ sccm}$ （ガス導入口4から入れる）

第二キャリア $\text{Ar}=20\text{ sccm}$ （ガス導入口200から入れる）

$\text{O}_2=10\text{ sccm}$ （ガス導入口200から入れる）

反応酸素 $\text{O}_2=200\text{ sccm}$ （分散噴出部 下部25から入れる）

反応酸素温度 216°C （分散噴出部 下部から入れる前に別途設けたヒータで温度制御）

ウエーハ温度 475°C

空間温度 299°C

空間距離 30mm

シャワーヘッド温度 201°C

反応圧力 1 Torr

成膜時間 20分

その結果

SBT膜厚さ 約300nm（堆積速度 約150nm/min.）

SBT組成	Sr	5.4	at%
	Bi	16.4	at%
	Ta	13.1	at%
	O	61.4	at%
	C	3.5	at%

形成された膜中の組成は、原料溶液中の組成との間の組成比のずれは小さく、堆積速度も従来比約5倍になった。少量の酸素をガス導入口4からキャリアガスとともに導入する効果は極めて大きい事がわかる。カーボン含有量も3.5at%と少ない。

【0144】反応酸素200cc/min.を、分散噴出部下部から入れる前に別途設けたヒータで正確に温度制御（ 216°C ）したため、気化した、有機金属化合物の再凝縮・昇華（固化）を抑制する効果が大きい事が、気化管下部の汚れが無くなった事から確認できた。

【0145】このSBT薄膜形成後、酸素雰囲気中で 750°C 、30分の結晶化処理を行い、上部電極を形成して測定評価した所、優れた結晶化特性と分極特性を示した。これを図17、18に示した。

【0146】ガス導入口4または噴出口直近の一次酸素

供給口から酸素等の酸化性ガスを導入しさえすれば、図2に示すように、気化部の下流において同時に酸素を導入して酸素の量を適宜制御することが、より組成比のズレを小さくし、また、炭素含有量を減少させる上から好ましい。

【0147】形成された膜中における炭素の含有量を従来の5%~20%に減少させることができる。

【0148】図20を用いて、SBT薄膜堆積プロセスの実施例を説明する。バルブ2を開き、バルブ1を閉じて、反応チャンバーを高真空に引き、数分後にロードロックチャンバーから、反応チャンバーへウエーハを移動する。この時 気化器には、

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$ 0.1モル溶液（溶媒：ヘキサン）0.02ml/min.

トリートアミロキシドビスマス $\text{Bi}(\text{O}-\text{t}-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ 0.2モル溶液（溶媒：ヘキサン）0.02ml/min.

第一キャリア $\text{Ar}=200\text{ sccm}$ （ガス導入口4から入れる）

第一キャリア $\text{O}_2=10\text{ sccm}$ （ガス導入口4から入れる）

が流れており、バルブ2及び圧力自動調整弁を経由して、真空ポンプへ引かれている。この時、圧力計は、圧力自動調整弁によって、4 Torrに制御される。ウエーハを移動し数分後、温度が安定したら、バルブ1を開き、バルブ2を閉じて、反応チャンバーへ下記的气体を流して、堆積を開始する。

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタル $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OC}_2\text{H}_5)_6]_2$ 0.1モル溶液（溶媒：ヘキサン）0.02ml/min.

トリートアミロキシドビスマス $\text{Bi}(\text{O}-\text{t}-\text{C}_5\text{H}_{11})_3$ 0.2モル溶液（溶媒：ヘキサン）0.02ml/min.

第一キャリア $\text{Ar}=200\text{ sccm}$ （ガス導入口4から入れる）

第一キャリア $\text{O}_2=10\text{ sccm}$ （ガス導入口4から入れる）

第二キャリア $\text{Ar}=20\text{ sccm}$ （ガス導入口200から入れる）

$\text{O}_2=10\text{ sccm}$ （ガス導入口200から入れる）

反応酸素 $\text{O}_2=200\text{ sccm}$ （分散噴出部 下部25から入れる）

反応酸素温度 216°C （分散噴出部下部から入れる前に別途設けたヒータで温度制御）

ウエーハ温度 475°C

反応圧力チャンバー圧力は、1 Torrに制御する。

（記載されていない圧力自動調整弁による）

所定の時間（ここでは20分）が経過したら、バルブ2

を開き、バルブ1を閉じて、堆積を終了する。反応チャンバーを高真空に引いて反応ガスを完全に除去して、1分後にロードロックチャンバーへウエーハを取り出す。

キャパシタ構造

Pt (200nm) / CVDSBT (300nm) / Pt (175nm) / Ti (30nm) / SiO₂ / Si
キャパシタ作成プロセス

下部電極形成 Pt (175nm) / Ti (30nm)
CVDSBT膜形成 (300nm)

SBT膜結晶化処理 (拡散炉アニール: ウエーハ750℃、30min、O₂雰囲気)

上部電極形成 Pt (200nm)

アニール: 650℃、O₂、30min

【0149】従来 反応酸素 (例: 200sccm)

は、室温状態で、気化管に入れていたため、有機金属ガスが、冷却されて、気化管に付着・堆積していた。気化部下部から供給する、反応酸素の温度制御を行う場合従来、ステンレス管 (1/4-1/16inch 外形、長さ10-100cm) の外部にヒータを巻きつけて、ステンレス管外壁の温度を制御 (例: 219℃) していた。

【0150】ステンレス管外壁の温度 (例: 219℃) = 内部を流れる酸素 (流量200sccm) の温度と考えて居た。

【0151】ところが、酸素温度を微細な熱伝対で測定したら、上記例では、約35℃にしか、昇温されていなかった。

【0152】そこで、加熱後の酸素温度を、直接微細な熱伝対で測定し、加熱ヒータ温度を制御して、酸素温度を正確に制御した。

【0153】管を流れる酸素等ガスを昇温することは容易ではなく、加熱管内に充填物をいれて、熱交換効率の向上を図り、加熱された酸素ガス温度を測定して加熱ヒータ温度を適正に制御した。

【0154】かかる制御のための手段が図20に示すヒートエクスチェンジャーである。

【0155】(実施例10) 図14に実施例10を示す。

【0156】前記実施例は、単一の原料溶液のそれぞれにガスを吹き付けることにより噴霧化し、その後噴霧化した原料溶液を混合するものであったが、本例は、複数の原料溶液を混合し、次いで、混合原料溶液を噴霧化するための装置である。

【0157】本例は、原料溶液5a、5bを供給する複数の溶液通路130a、130bと、複数の溶液通路130a、130bから供給される複数の原料溶液5a、5bを混合する混合部109と、一端が混合部109に連通し、気化部22側となる出口017を有する供給通路110と、供給通路110内において、混合部109から出た混合原料溶液に、キャリアガスあるいは、キャ

リアガスと酸素との混合ガスを吹き付けるように配置されたガス通路120と、供給通路110内を冷却するための冷却手段とが形成されている分散器150と、一端がMOCVD装置の反応管に接続され、他端が分散器150の出口107に接続された気化管と、気化管を加熱するための加熱手段2とを有し、前記分散器150から送られてきた、原料溶液を含むガスを加熱して気化させるための気化部22とを有し、出口107の外側に細孔101を有する輻射熱防止材102が配置されている。

【0158】本例では、混合しても反応が進行しない原料溶液に有効であり、一旦混合後噴霧化するため、噴霧化後混合する場合に比べ組成が正確となる。また、混合部109における混合原料溶液の組成を分析するための手段 (図示せず) を設けておき、分析結果に基づき原料溶液5a、5bの供給量を制御すればより一層正確な組成を得ることが可能となる。

【0159】また、本例では、ロッド (図1の10) を用いる必要がないため、ロッドを伝播した熱が供給通路110内を加熱するということがない。さらに、噴霧化後混合する場合に比べ供給通路110の断面積を小さくでき、ひいては出口107の断面積を小さくすることができるため輻射により供給通路110内を加熱することも少ない。従って、輻射防止部102を設けずとも結晶の析出などを少なくすることができる。ただ、より一層結晶の析出などを防止したい場合は図14に示したように輻射防止部102を設けてもよい。

【0160】なお、以上の実施例において、細孔は一つの例を示したがもちろん複数でもよい。また、細孔の径としては2mm以下が好ましい。複数設ける場合にはさらに小さい径とすることも可能である。

【0161】また、以上の実施例において、キャリア流路と原料溶液導入口が鋭角 (30度) の場合、溶液はガスに引かれる。90度以上であれば、溶液はガスに押される。従って、30~90°が好ましい。具体的には、溶液の粘度・流量から、最適な角度が決まる。粘度が大きい場合や流量が大きい場合はより鋭角にすることによって、溶液が円滑に流れる。従って、実施にあたっては、粘度・流量に対応する最適角度を予め実験などにより求めておけばよい。

【0162】また、以上の実施例において、シャワーヘッドとサセプターとの間の空間の距離を任意の距離に制御するための機構を設けることが好ましい。

【0163】さらに、原料溶液の流量を制御するための液体マスフローコントローラを設けるとともに、該液体マスフローコントローラの上流側に脱気するための脱気手段を設けることが好ましい。脱気せず、マスフローコントローラに原料溶液を導入すると成膜された膜のばらつきが同一ウエーハ上あるいは他のウエーハ同士との間で生じる。ヘリウムなどを脱気後にマスフローコントローラに原料溶液を導入することにより上記膜厚のばらつきが

著しく減少する。

【0164】原料溶液およびヘリウム圧送容器及び液体マスフローコントローラーおよび前後の配管の温度を一定温度に制御するための手段を設けることによりより一層膜厚のばらつきを防止することができる。また、化学的に不安定な原料溶液の変質を防ぐこともできる。SBT薄膜を形成する際は、 $5^{\circ}\text{C}\sim 20^{\circ}\text{C}$ の範囲で、精密に制御する。特に $12^{\circ}\text{C}\pm 1^{\circ}\text{C}$ が望ましい。

【0165】また、図22、23に示すようなシリコン基板等の基板表面へ所定のガスを吹き付け該基板表面へ表面処理を施す基板表面処理装置において、熱媒体の貫流の為の熱媒体入口320と接続された上流環301と、前記所定の熱媒体の熱媒体出口321と接続された下流環302と、前記上流環1と下流環2との間を互いに平行方向に接続し前記熱媒体の流路を形成する少なくとも2個の熱伝達路303a、303bとを有し、隣接する前記熱伝達路303a、303b間の前記上流環1から下流環302への流路方向を交互とし、前記ガスを所定の温度とするための熱媒体循環路が構成されたものとするのが好ましい。

【0166】また、前記基板表面処理装置は、さらに、前記熱媒体循環路内の所定平面内であり、前記平行方向の前記熱媒体の流路の形成された平面内に前記熱媒体循環路と熱的に接続された熱交換板304を有し、該熱交換板304の前記平面内を前記熱媒体により略均一温度に熱することを可能とすることが好ましい。

【0167】さらに、前記熱交換板304の前記平面内には、該平面の垂直方向へ前記所定のガスを通過させる複数の通気孔が形成され、該通気孔を通過する前記所定のガスを、前記平面内において略均一温度に熱することを可能とすることが好ましい。

【0168】これにより、熱媒体循環路の隣接する熱伝達路間の上流環から下流環への流路方向を交互として構成される。このため、熱伝達路に隣接する領域の温度差が高/低/高/低・・・と構成される。本構成により、熱交換板を均一に加熱、あるいは冷却することが可能となる。また、さらに、平行方向の熱媒体の流路の形成された平面内に熱媒体循環路と熱的に接続された熱交換板を有している。よって、この熱交換板の平面内を熱媒体により略均一温度に熱することを可能となる。

(実施例11) CVD溶液に発生する気泡対策について

CVD溶液は、ガス（アルゴン、ヘリウム等）を用いて $3\sim 4\text{Kg}/\text{cm}^2$ に加圧し、液体マスフローコントローラーを用いて、流量を制御する場合、加圧用ガスが溶媒（例えばヘキサン）に溶解する。そして、溶液がMFCを通過した直後、圧損により溶液の圧力が $1\sim 0\text{Kg}/\text{cm}^2$ （ゲージ圧）に低下するため、溶解していた加圧用ガス的大半が、気泡として出てくる。この発生した気泡は、溶液流量のふら付きの原因になるから、気泡発生は抑制する必要がある。溶媒に対するガス（アルゴン、ヘリウム等）の溶解度は、化学便覧（日本化学会編、改訂4版、丸善出版）によると、下記ようになる。

1：溶媒 ヘキサン（ 25°C ） ヘリウム溶解度 2.6×10^{-4} モル（分圧 101.3kPa ）

2：溶媒 ヘキサン（ 25°C ） アルゴン溶解度 2.5×10^{-4} モル（分圧 101.3kPa ）

アルゴン溶解度 2.5×10^{-4} モル は、ヘキサン1モル（ 130cc ）に、アルゴンが 65cc 溶解する事を意味する。溶解量はガス圧力に比例するから、この2～3倍のガスが溶解する事になる。ヘリウムは、アルゴンの10%程度と少ない溶解度である。次に、溶解したガスを取り出す（脱気する）方法を実施する。加圧ガスは溶解し、溶液が減圧されたとき、気泡となって、観察される。このシステムを図24に示した。脱気方法は、図25、26に示した。結果を図27および表2に纏めた。気泡評価気化器を図26に示す。加圧ガスにヘリウムを用いた場合、 $15\sim 60\text{cm}$ のPFAチューブを通過させる事によって、殆んど問題無い水準まで脱気できることが分る。しかし、 400Torr 以下になると、数%の気泡が観察されるから、溶液圧力をこれ以下に低下させることはできない。

【0169】加圧ガスにアルゴンを用いた場合、配管内部の50%以上が発生した気泡に占められる。

【0170】アルゴンは、ガス透過性の大きいPFAチューブを採用しても、殆んど脱気できない事が分った。表2に示すように、ヘキサンの蒸気圧は、 20°C において、 120Torr 程度であるから、ヘキサン溶液の圧力は、 120Torr 以上に維持して、気泡発生を抑える必要がある事も明らかである。

【0171】なお、溶媒の物性を表3に示す。

【0172】

【表2】

1、気泡評価結果-1

加圧気体	容積圧力 (kgf/cm ²)	LMFC(ccd)	PFAチューブの長さ (cm)	脱気方法	気泡発生と気泡率 (%)	ライン出口の圧力 (cm)
Ar	3	0.1	120	A	×	740
He	3	0.1	60	A	○	740
He	3	0.1	40	A	×	740
He	3	0.1	30	A	×	740
He	3	0.1	20	A	×	740
He	3	0.1	15	A	×	740
He	3	0.02	15	A	×	740
He	3	0.02	15	A	○	680
He	3	0.02	15	A	○	833
He	3	0.02	15	A	○	520
He	3	0.02	15	A	×	507
He	3	0.02	15	A	×	417
He	3	0.02	60	A	△	430
He	3	0.02	60	A	×	403
He	3	0.02	60	A	×	390
He	3	0.02	60	A	×	375
He	3	0.02	120	A	×	400

容積圧力はゲージ圧で示す。
液体用マストローコントロールの略であり、
25℃、1atmでの値を示す。

ライン出口の圧力[Torr]は、絶対圧で示す。

各チューブの外径内径は
PFA 1/8" チューブ：外径 φ3.2 内径 φ1.32
PFA 1/16" チューブ：外径 φ1.6 内径 φ0.8
ポリイミドチューブ：外径 φ2.6 内径 φ2.25

2、気泡評価結果-2

加圧気体	容積圧力 (kgf/cm ²)	LMFC(ccd)	PFAチューブの長さ (cm)	脱気方法	気泡発生と気泡率 (%)	ライン出口の圧力 (cm)
Ar	3	0.1	120	B (PFA6m)	×	740
He	3	0.1	120	B (PFA6m)	○	740
He	3	0.1	120	B (PFA2m)	○	740

気泡発生、気泡占有率における記号の説明
○：気泡の発生が検出出来なかったこと
を
△：気泡の発生がわずかに検出されたこと
を
×：気泡の発生が大幅に検出されたこと
を示す。

3、気泡評価結果-3

加圧気体	容積圧力 (kgf/cm ²)	LMFC(ccd)	PFAチューブの長さ (cm)	脱気方法	気泡発生と気泡率 (%)	ライン出口の圧力 (cm)
Ar	3	0.1	131	C	×	740
Ar	3	0.02	131	C	×	740

4、気泡評価結果-4

加圧気体	容積圧力 (kgf/cm ²)	LMFC(ccd)	PFAチューブの長さ (cm)	脱気方法	気泡発生と気泡率 (%)	ライン出口の圧力 (cm)
Ar	3	0.1	131	D	×	740
Ar	3	0.02	131	D	×	740

5、気泡評価結果-5

加圧気体	容積圧力 (kgf/cm ²)	LMFC(ccd)	PFAチューブの長さ (cm)	脱気方法	気泡発生と気泡率 (%)	ライン出口の圧力 (cm)
Ar	1	0.1	120	E	○	740
Ar	2	0.1	120	E	○	740

溶媒名	分子式	分子量	気化熱 (KJ/Kg)	比重	沸点 (°C)	蒸気圧 (Torr/20°C)	発火点	気体体積 (cc/ml)
酢酸ブチル	$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	116.16	376	0.882	125	10	425	170
THF	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	72.11	441	0.889	66	130	230	276 実績-1
エタノール	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	841	0.794	78	44	425	386
ジイソプロピルエーテル	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OC}_3\text{H}_7$	102.18	285	0.725	69	131	405	159
ヘキサン	C_6H_{14}	86.18	335	0.659	69	120	240	171 実績-2
ジブチルエーテル	$\text{C}_4\text{H}_9\text{OC}_4\text{H}_9$	130.23		0.764	142	4.8	185	131
トルエン	C_7H_8	92.14	360	0.865	110.8	22	480	210
イソプロピルアルコール	$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	60.1	63	0.787	82.5	32	399	293
オクタン	C_8H_{18}	114.23		0.7	125	11	210	137 候補-2
デカン	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	142.29		0.73	174	0.8	205	115 候補-1
ドデカン	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	170.34		0.75	216	0	200	98 候補
ジメチルシエタン	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$	90.12		0.868	85	0	200	216 候補
ジエトキシエタン	$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$	118.18		0.841	120	0	208	159 候補
テトラグライム		222.28		1.01	275	0	200	102 候補
酢酸イソプロピル		102.13		0.873	88	0	460	191
シクロヘキサン		88.15		0.95	156	0	430	217
ジシバロイルメタン	$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_2$	184.28		0.9	191			109 候補

【0174】（実施例12）減圧気化器における気泡抑制について気泡評価気化器を図28に示す。

【0175】気化ヘッドの手前でSr/Ta原料とBi原料を混合し、ヘッド内の二つの流路の内、一つの流路だけをソースが流れ、もう一方の流路はキャリアガスだけが流れるようになっている。

【0176】流量0.09ccmのヘキサンを流し、キャリア圧力の評価と気泡発生評価を行った。

【0177】この結果を表4に示す。表4のように、キャリア圧力は安定しており、気泡も発生しなかった。

【0178】

【表4】

		キャリア流量[ccm]	キャリア圧
条件1	ソース側	200	600 Torr
	Arのみ	50	600
条件2	ソース側	250	780
	Arのみ	100	780

注）表中のキャリア圧は、ブルドン管圧力計指示値

【0179】（実施例13）減圧気化器における気泡抑制について図21を用いて、SBT薄膜堆積プロセスの実施例を説明する。

【0180】バルブ2を開き、バルブ1を閉じて、反応チャンバーを高真空に引き、数分後にロードロックチャンバーから、反応チャンバーへウエーハを移載する。こ

の時 気化器には、

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタルSr [Ta (OC₂H₅)₆]₂ 0.1モル溶液 (溶媒:ヘキサン) 0.02ml/min.

トリ-*t*-アミロキシドビスマス Bi (O-*t*-C₅H₁₁)₃ 0.2モル溶液 (溶媒:ヘキサン) 0.02ml/min.

第一キャリア Ar=200sccm (ガス導入口4から入れる)

第一キャリア O₂= 10sccm (ガス導入口4から入れる)

が流れており、バルブ2及び圧力自動調整弁を経由して、真空ポンプへ引かれている。この時 圧力計は、圧力自動調整弁によって、4Torrに制御される。ウエーハを移載し 数分後 温度が安定したら、バルブ1を開き、バルブ2を閉じて、反応チャンバーへ下記のガスを流して、堆積を開始する。

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタルSr [Ta (OC₂H₅)₆]₂ 0.1モル溶液 (溶媒:ヘキサン) 0.02ml/min.

トリ-*t*-アミロキシドビスマス Bi (O-*t*-C₅H₁₁)₃ 0.2モル溶液 (溶媒:ヘキサン) 0.02ml/min.

第一キャリア Ar=200sccm (ガス導入口4から入れる)

第一キャリア O₂= 10sccm (ガス導入口4から入れる)

第2キャリア Ar= 20sccm (ガス導入口200から入れる)

O₂= 10sccm (ガス導入口200から入れる)
反応酸素 O₂=200sccm (分散噴出部下部25から入れる)

反応酸素温度 216℃ (分散噴出部下部から入れる前に別途設けたヒータで温度制御)

ウエーハ温度 475℃

反応圧力チャンバー圧力は、1Torrに制御する。

(記載されていない圧力自動調整弁による)

成膜開始前には、気泡が観察されなかったが、成膜開始から3時間後に気泡が現れ始めた。また、開始時点でのキャリアガス圧は600Torrであったが、ソースを供給しているラインのキャリア圧のみが720~780Torrの範囲で変動した。また、気泡はSr/TaとBi系の両方で随時発生した。気泡は前進、後退、停滞を繰り返す挙動を示した(図29)。

【0181】(実施例14)減圧気化器における気泡抑制について図21を用いて、SBT薄膜堆積プロセスの実施例を説明する。

【0182】本実施例では、CVD溶液の加圧を従来の3気圧から4気圧(ゲージ圧)に増大した。バルブ2を開き、バルブ1を閉じて、反応チャンバーを高真空に引

き、数分後にロードロックチャンバーから、反応チャンバーへウエーハを移載する。

【0183】この時 気化器には、

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタルSr [Ta (OC₂H₅)₆]₂ 0.02モル溶液 (溶媒:ヘキサン) 0.10ml/min.

トリ-*t*-アミロキシドビスマス Bi (O-*t*-C₅H₁₁)₃ 0.04モル溶液 (溶媒:ヘキサン) 0.10ml/min.

第一キャリア Ar=200sccm (ガス導入口4から入れる)

第一キャリア O₂= 10sccm (ガス導入口4から入れる)

が流れており、バルブ2及び圧力自動調整弁を経由して、真空ポンプへ引かれている。この時 圧力計は、圧力自動調整弁によって、4Torrに制御される。ウエーハを移載し 数分後 温度が安定したら、バルブ1を開き、バルブ2を閉じて、反応チャンバーへ下記のガスを流して、堆積を開始する。

ヘキサエトキシ・ストロンチウムタンタルSr [Ta (OC₂H₅)₆]₂ 0.02モル溶液 (溶媒:ヘキサン) 0.10ml/min.

トリ-*t*-アミロキシドビスマス Bi (O-*t*-C₅H₁₁)₃ 0.04モル溶液 (溶媒:ヘキサン) 0.10ml/min.

第一キャリア Ar=200sccm (ガス導入口4から入れる)

第一キャリア O₂= 10sccm (ガス導入口4から入れる)

第2キャリア Ar= 20sccm (ガス導入口200から入れる)

O₂= 10sccm (ガス導入口200から入れる)
反応酸素 O₂=200sccm (分散噴出部下部25から入れる)

反応酸素温度 216℃ (分散噴出部下部から入れる前に別途設けたヒータで温度制御)

ウエーハ温度 475℃

反応圧力チャンバー圧力は、1Torrに制御する。

(記載されていない圧力自動調整弁による)

成膜開始前は、気泡が観察されなかった。成膜開始から10時間経過しても、気泡は現れなかった。

【0184】実施例13で、発生した気泡は、キャリアガスの圧力が変動することによって、キャリアガスが、溶液ラインに逆流したと考えられたため、溶液の加圧を増大し、流量を増大させることによって、解決することができた。

【0185】なお、本発明が適用可能な各種気化器を図30に示す。

【0186】

【発明の効果】1:本発明によれば、目詰まりなどを起

こすことがなく長期使用が可能であり、かつ反応部への安定的な原料供給が可能なMOCVD用などの成膜装置
その他装置用気化器を提供することができる。

【0187】2：気泡発生を抑えることができた。気泡に起因する薄膜堆積速度の変動を抑制することが期待できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1に係るMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

【図2】実施例1に係るMOCVD用気化器の全体断面図である。

【図3】MOCVDのシステム図である。

【図4】リザーブタンクの正面図である。

【図5】実施例2に係るMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

【図6】実施例3に係るMOCVD用気化器の要部を示す断面図である。

【図7】(a)、(b)ともに、実施例4に係り、MOCVD用気化器のガス通路の変形例を示す断面図である。

【図8】実施例5に係るMOCVD用気化器を示す断面図である。

【図9】実施例5に係るMOCVD用気化器に使用するロッドを示し、(a)は側面図 (b)はX-X断面図、(c)はY-Y断面図である。

【図10】図9(a)の変形例を示す側面図である。

【図11】実施例6における実験結果を示すグラフである。

【図12】実施例8を示す側断面図である。

【図13】実施例8のガス供給システムを示す概念図である。

【図14】実施例9を示す断面図である。

【図15】直近の従来技術を示す断面図である。

【図16】(a)、(b)ともに従来のMOCVD用気化器を示す断面図である。

【図17】SBT薄膜の結晶化特性を示すグラフである。

【図18】結晶化したSBT薄膜の分極特性を示すグラフである。

【図19】気化器の詳細図である。

【図20】気化器の全体図である。

【図21】気化器を用いるSBT薄膜CVD装置の例を示す図である。

【図22】成膜装置例を示す断面図である。

【図23】図22においても散られる熱媒体循環の構成を示す図である。

【図24】脱気システムを示す図である。

【図25】脱気方法例を示す図である。

【図26】脱気方法例を示す図である。

【図27】気泡発生の滞在時間・圧力の依存性を示すグ

ラフである。

【図28】気泡評価気化器を示す図である。

【図29】気泡の挙動を示す図である。

【図30】様々な気化器を示す図である。

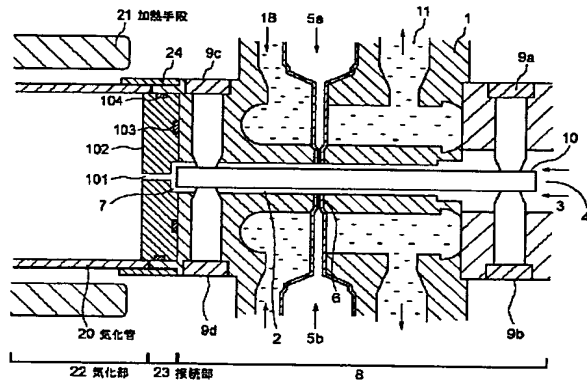
【符号の説明】

- 1 分散部本体、
- 2 ガス通路、
- 3 キャリアガス、
- 4 ガス導入口、
- 5 原料溶液、
- 6 原料供給孔、
- 7 ガス出口、
- 8 分散部、
- 9 a, 9 b, 9 c, 9 d ビス、
- 10 ロッド、
- 18 冷却するための手段（冷却水）、
- 20 気化管、
- 21 加熱手段（ヒータ）、
- 22 気化部、
- 23 接続部、
- 24 継手、
- 25 酸素導入手段（一次酸素（酸化性ガス）供給口、）、
- 29 原料供給入口、
- 30 a, 30 b, 30 c, 30 d マスフローコントローラ、
- 31 a, 31 b, 31 c, 31 d バルブ、
- 32 a, 32 b, 32 c, 32 d リザーブタンク、
- 33 キャリアガスポンプ、
- 42 排気口、
- 40 バルブ、
- 44 反応管、
- 46 ガスパック、
- 51 テーパー、
- 70 溝、
- 101 細孔、
- 102 輻射防止部、
- 200 酸素導入手段（2次酸素（酸化性ガス）、キャリア供給口、）、
- 301 上流環、
- 302 下流環、
- 303 a, 303 b 熱伝達路、
- 304 熱交換板、
- 304 a ガス通気孔ガスノズル、
- 306 排気口、
- 308 オリフィス、
- 312 基板加熱ヒータ、
- 320 熱媒体入口、
- 321 熱媒体出口、
- 390 入熱媒体、

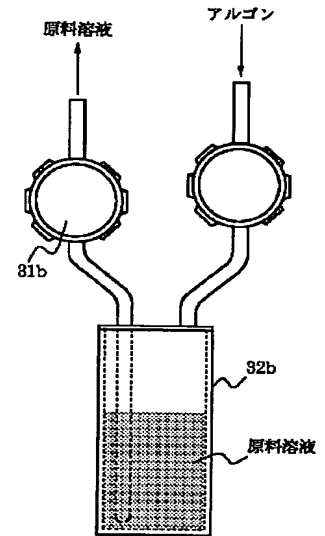
391 出熱媒体、

3100 シリコン基板

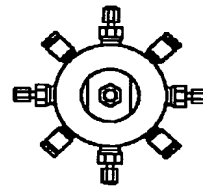
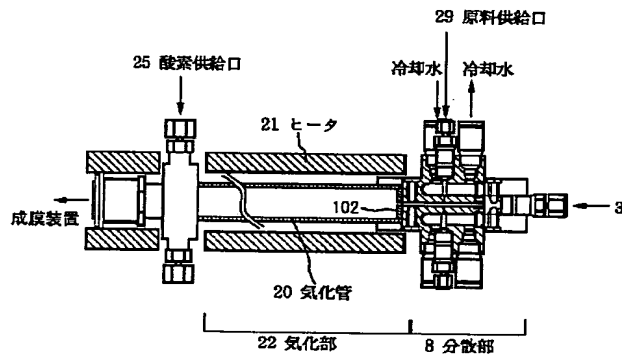
【図1】



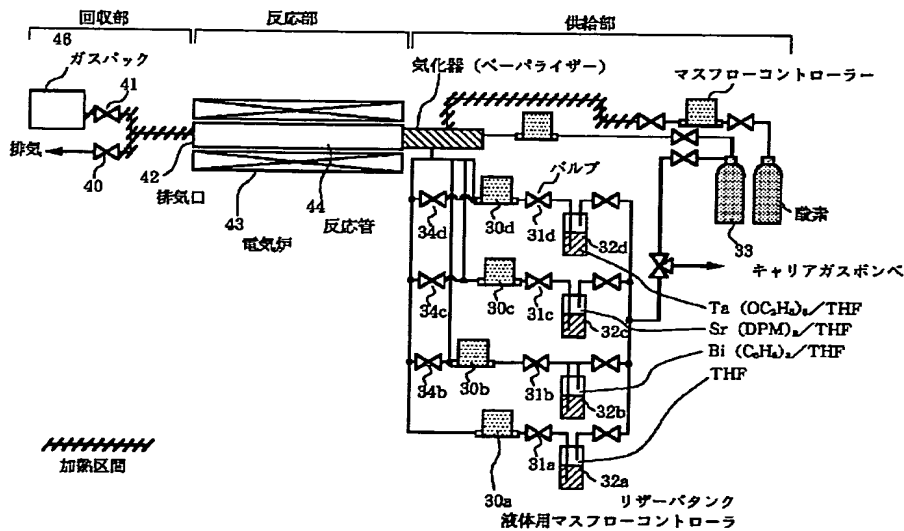
【図4】



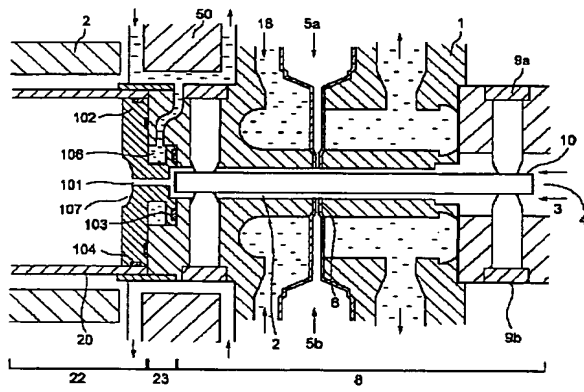
【図2】



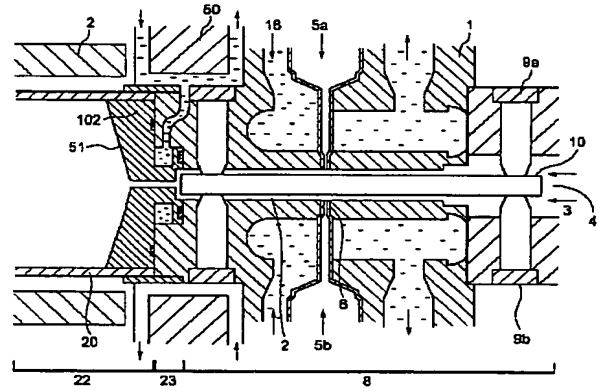
【図3】



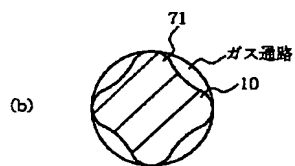
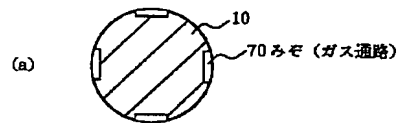
【図5】



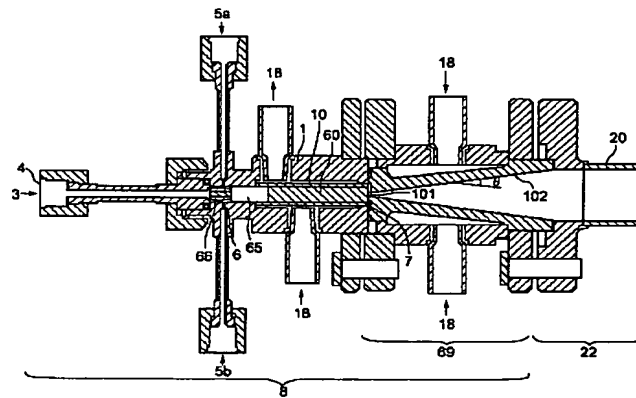
【図6】



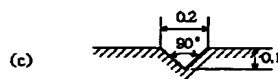
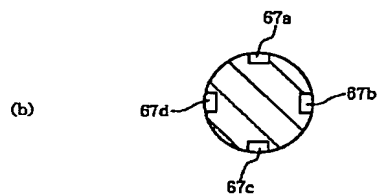
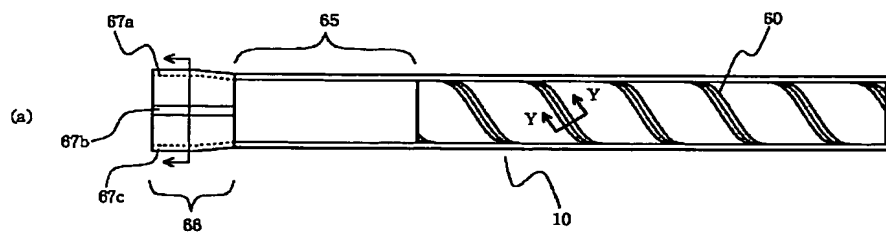
【図7】



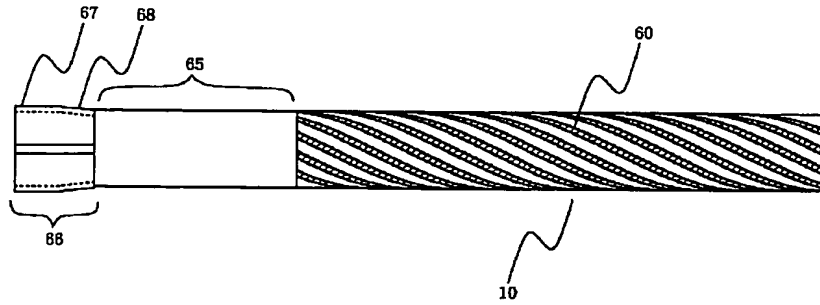
【図8】



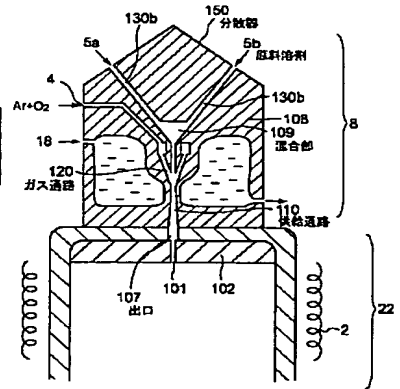
【図9】



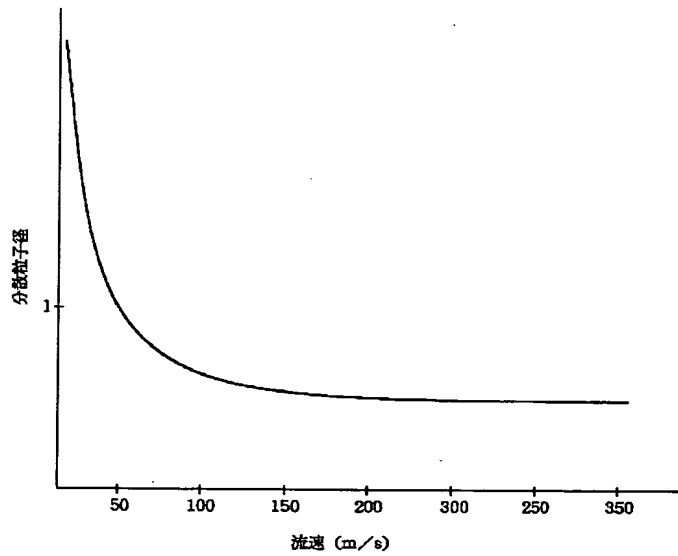
【図10】



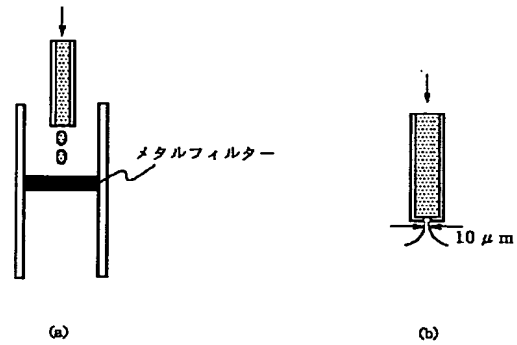
【図14】



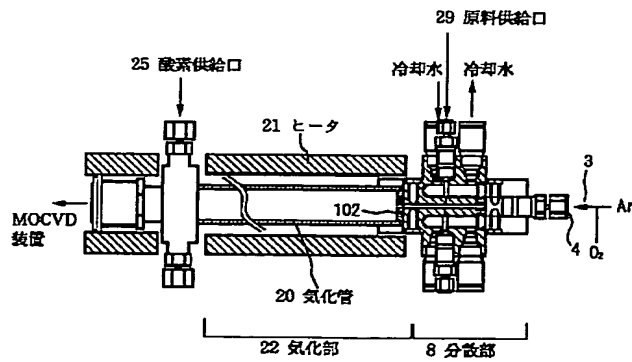
【図11】



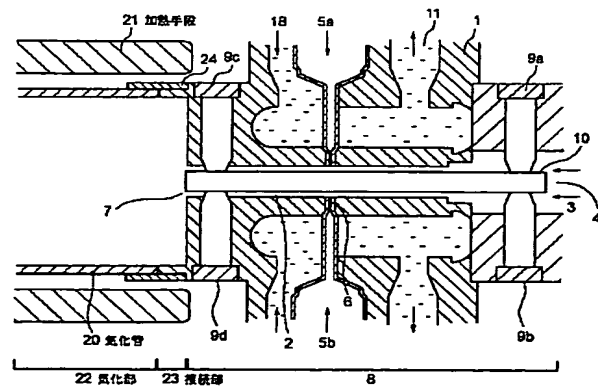
【図16】



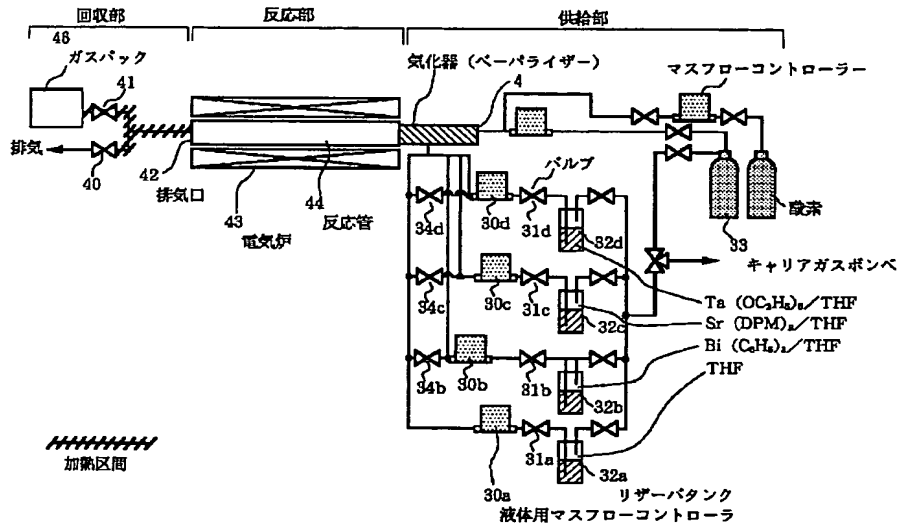
【図12】



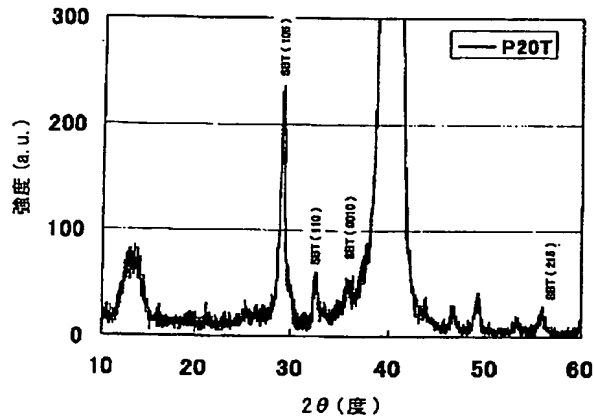
【図15】



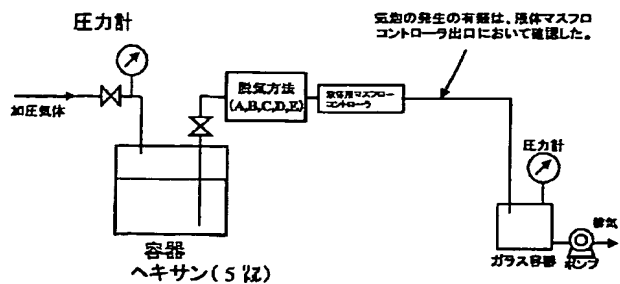
【図13】



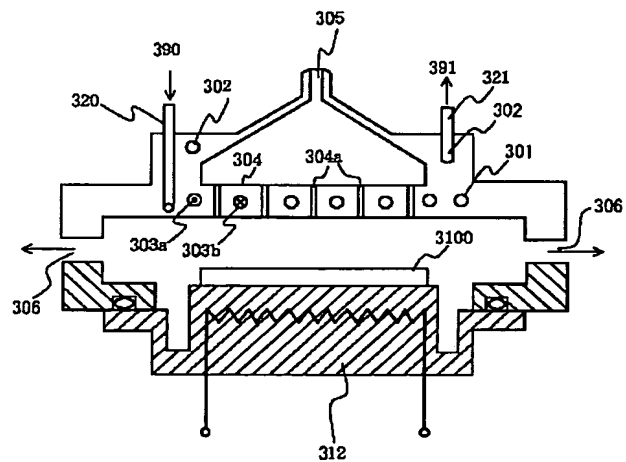
【図17】



【図24】

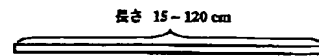


【図22】

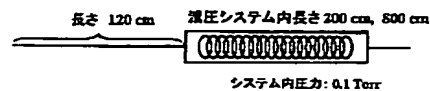


【図25】

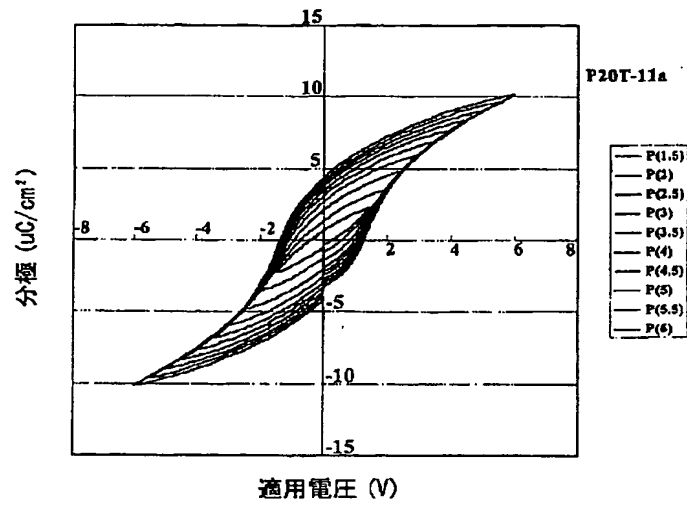
A: PFAチューブを大気中に保持(1/8" PFAチューブの長さを変えた)



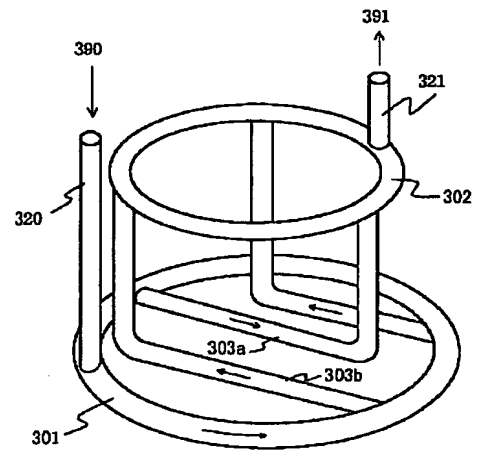
B: 自作減圧システム使用時(1/8" PFAチューブ使用)



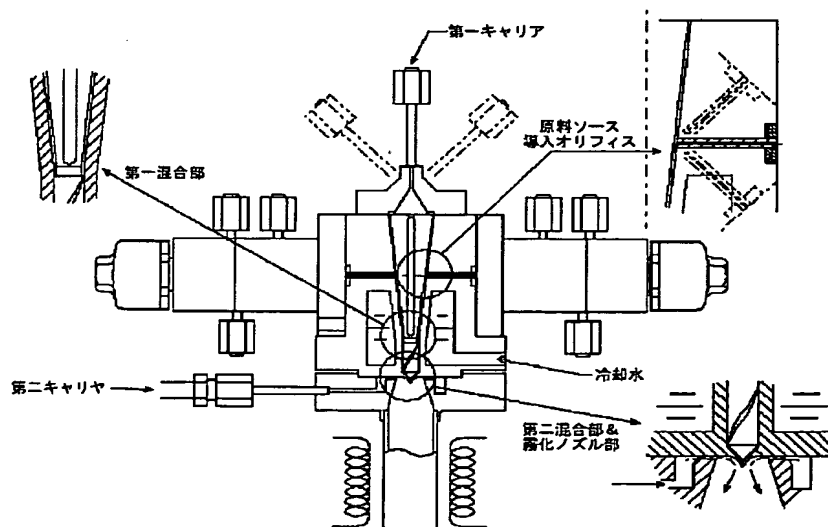
【図18】



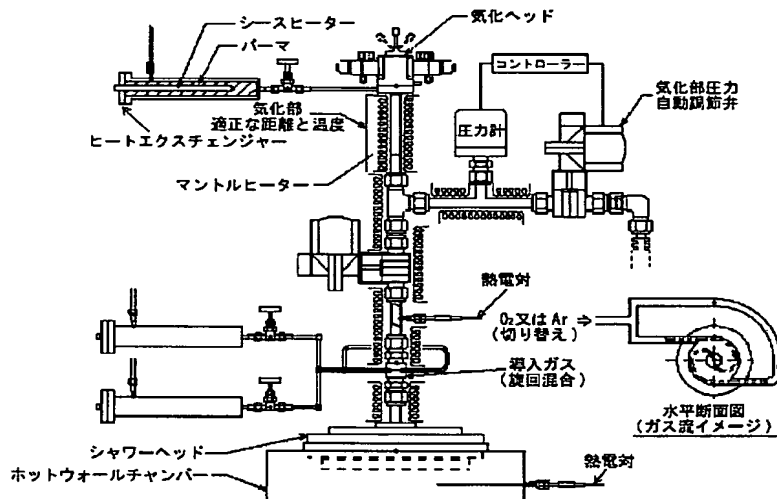
【図23】



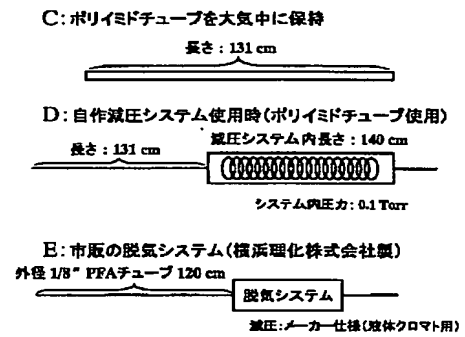
【図19】



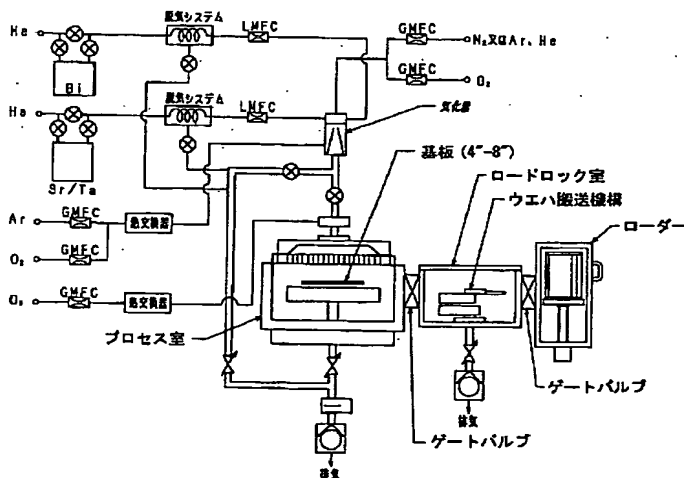
【図20】



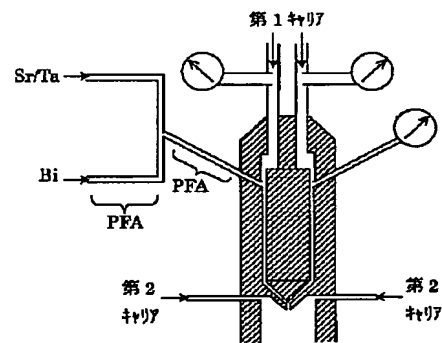
【図26】



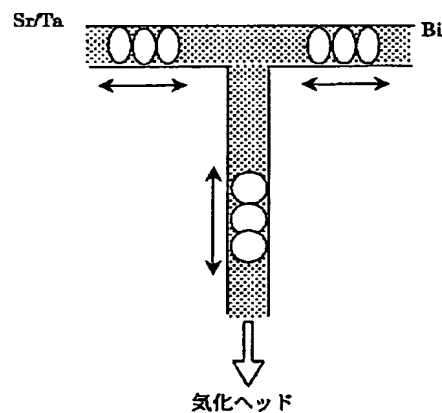
【図21】



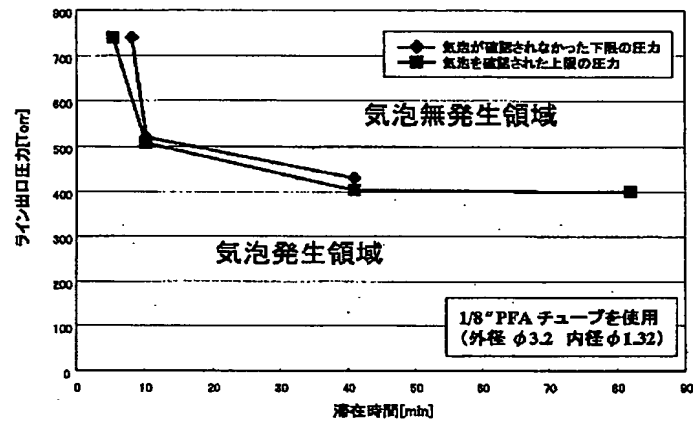
【図28】



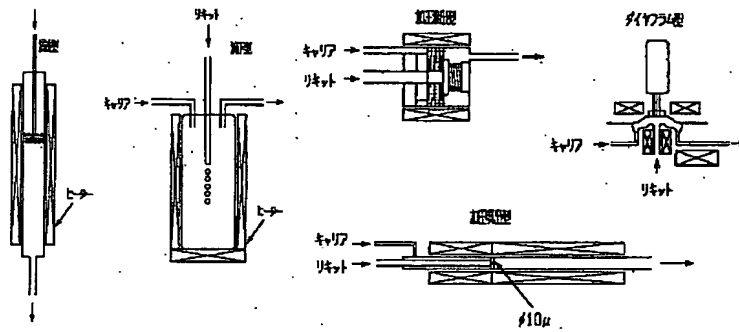
【図29】



【図 27】



【図 30】



フロントページの続き

(72) 発明者 都田 昌之
山形県米沢市東 2 丁目 7 の 139

F ターム (参考) 4K030 AA11 AA14 AA18 EA01 EA03
JA05 JA09 JA12 KA25 KA46
5F045 AA04 AA06 AB31 AF10 EE02